

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Michel FROMONT

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure
des Industries Chimiques de Nancy
Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude du nitrure de lithium et de quelques nitrures doubles.

2^{me} THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le février 1967 devant la Commission d'Examen.

M. J. AUBRY *Président.*

M. J. BASTICK
M. A. HEROLD } *Examineurs.*

Université de Moncton

Faculté des Sciences

THÈSES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONCTON

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

MICHEL FROMONT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Michel FROMONT

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure

des Industries Chimiques de Nancy

Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude du nitrure de lithium et de quelques nitrures doubles.

2^{me} THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le février 1967 devant la Commission d'Examen.

M. J. AUBRY *Président.*

M. J. BASTICK
M. A. HEROLD } *Examineurs.*

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY
LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ -
DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER
GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIEHNART - PIERRET

Professeurs

MM. URION	Chimie biologique	* MALAPRADE	Chimie
DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Botanique
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
CAPELLE	Mécanique ration.	BONVALET	Mécan. Appl.
VEILLET	Biologie animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
GIBERT	Chimie physique	NEEL	Chimie org.
LEGRAS	Mécanique ration.		industrielle
BOLFA	Minéral. et crist.	BERNARD	Géologie appl
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique appliquée	* GAY	Chimie biol.
AUBRY	Chimie minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Cal.dif.int.
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie org.
LE GOFF	Génie chimique	Mme HERVE	Méthodes math
SUHNER	Physique expériment.		de la physiqu
CHAPON	Chimie biologique	* GOSSE	Mécan. phys.
HEROLD	Chimie Minér. Indust.	FELDEN	Physique
SCHWARTZ B.	Exploitation minière	* DAVOINE	Physique (ENS.

Année scolaire 1966-1967

* Professeur titulaire à titre personnel

Maître de Conférences

Mme	BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal
MM.	GUDEFIN	Physique
	ROCCI	Géologie
	VUILLAUME	Psychophysiologie
	FRENTZ	Biologie animale
	HORN	Physique propédeutique
	LAFON	Physique (I.S.I.N.)
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)
	AUROUZE	Géologie
	DEVIOT	Physique du solide
	FLECHON	Physique M.P.C.
Mle	HUET	Mathématiques S.P.C.N. (en disponibilité)
	VIGNES	Métallurgie
	BALESDENT	Thermodynamique chimique appliquée
	BLAZY	Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)
	JANOT	Physique M.P.C. (Epinal)
	JACQUIN	Pédologie et chimie agricole
	MAINARD	Physique M.G.P.
	CACHAN	Entomologie appliquée (E.N.S.A.)
	MARTIN	Chimie M.P.C.
	PAULMIER	Mécanique expérimentale
	VILLERMAUX	Génie chimique
	PROTAS	Minéralogie
	JOZEFOWICZ	Physico-chimie
	JURAIN	Géologie (S.P.C.N.)
	COURTILLOT	Mathématiques
N.		Probabilités et statistiques
N.		Mécanique (I.S.I.N.)
N.		Mathématiques M.P.C.
N.		Mathématiques S.P.C.N.
N.		Mathématiques appliquées
N.		Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
N.		Physiologie animale.

A MA FEMME, A MON FILS

Témoignage de profonde affection

A Monsieur le Professeur J. AUBRY
Doyen de la Faculté des Sciences

Respectueuse et profonde gratitude.

AVANT-PROPOS

Les recherches que nous nous proposons de décrire ont été effectuées dans le laboratoire de Chimie Minérale de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, sous la direction de Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy.

Nous prions notre Maître, de bien vouloir trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de manifester à notre égard. Ses conseils, qui dépassaient souvent le stricte domaine de la Chimie, auront largement contribué à notre formation.

Nous sommes très heureux de remercier Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, tant pour la spontanéité avec laquelle il a bien voulu accepter de participer à notre jury, que pour les facilités dont il nous a fait bénéficier à l'Ecole durant notre travail.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur A. HEROLD de nous avoir proposé notre second sujet de thèse et de nous avoir ouvert largement les portes de son laboratoire.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il a bien voulu nous accorder, et à Monsieur le Professeur HAGENMULLER pour son parrainage auprès de cet organisme.

Nous remercions également tous nos camarades de laboratoire, C. GLEITZER, Chargé de Recherches au C.N.R.S. dont l'aide nous fût extrêmement précieuse, F. JEANNOT et P. PERROT qui ont guidé avec patience nos débuts au laboratoire, DUVAL, EVRARD, GERARDIN, KLEIN, PIERNAZ, ROQUES, STREIFF, ZANNE dont l'amitié et les conseils nous furent très utiles.

Enfin, nous ne saurions passer sous silence l'aide efficace du personnel technique et administratif du laboratoire, en particulier Messieurs GEORGEON et GALMICHE.

INTRODUCTION

Le lithium, le plus léger des métaux, a une grande capacité calorifique, un point de fusion bas, un point d'ébullition élevé. On peut donc envisager l'utilisation de l'isotope 6, qui a une faible section efficace de capture des neutrons thermiques, comme fluide de transfert de chaleur dans les piles atomiques. Mais en dehors de la séparation isotopique préalable, les avantages du lithium, par rapport aux autres alcalins, sont encore limités par la présence d'impuretés gazeuses ou métalliques qui accentuent considérablement les processus de corrosion des matériaux qui le contiennent.

Parmi ces impuretés, l'azote est souvent présent sous forme de nitrure. Il est donc intéressant d'étudier l'action du nitrure de lithium sur le fer.

Nous avons mis au point une méthode de préparation de Li_3N pur, puis étudié l'action de ce corps sur le fer.

Disposant de nitrure de lithium, nous avons de plus étudié son action sur l'argent, le ruthénium, le calcium et le nitrure de calcium.

PLAN

PREMIERE PARTIE

Préparation et étude du nitrure de lithium

- 1 - Bibliographie
- 2 - Appareillage
- 3 - Etude qualitative des résultats
- 4 - Analyse radiocristallographique
- 5 - Contrôle de la pureté du nitrure de lithium

DEUXIEME PARTIE

Préparation et propriétés du nitrure double de lithium et de fer

- 1 - Bibliographie
- 2 - Appareillage, mode opératoire
- 3 - Produits de départ
- 4 - Cinétique de formation en fonction de la température
- 5 - Détermination de la formule stoechiométrique du composé
- 6 - Action de Li_3N sur les nitrures de fer
- 7 - Hydrolyse et dosage du nitrure double
- 8 - Identification radiocristallographique de Li_3FeN_2
- 9 - Etude de la décomposition de Li_3FeN_2
- 10 - Nature de la liaison
- 11 - Conclusion

TROISIEME PARTIE

Action du nitrure de lithium sur l'argent et le ruthénium

- 1 - Action de Li_3N sur l'argent
- 2 - Action de Li_3N sur le ruthénium

QUATRIEME PARTIE

Mise en évidence d'un nitrure double de lithium et calcium

- 1 - Bibliographie
- 2 - Produits de départ
- 3 - Réaction entre nitrure de calcium et nitrure de lithium
- 4 - Action du nitrure de lithium sur le calcium métal
- 5 - Etude à température supérieure à 600°C
- 6 - Propriétés de LiCaN
- 7 - Conclusion

CONCLUSION - RESUME

PREMIERE PARTIE

Préparation et étude du nitrure de lithium1 - Bibliographie

L'existence d'une réaction entre le lithium et l'azote a été mise en évidence pour la première fois en 1892 par Ouvrard (1) qui opérait à haute température. Cette réaction fut ensuite étudiée à la même époque par Guntz (2) (3) et par Deslandres (4).

Dafert et Miklauz (5) proposèrent deux modes de préparation de Li_3N soit à 450°C , soit à la température ordinaire. Plus récemment, Masdupuy (5) choisit la température de 450°C .

Les deux principales difficultés rencontrées par ces auteurs sont la purification de l'azote et le choix d'une nacelle qui ne soit attaquée ni par le lithium ni par le nitrure.

La purification de l'azote est en effet une condition primordiale : des traces d'eau modifient profondément la cinétique et rendent possible une réaction à température ordinaire ; de plus, Li_3N formé, est lui-même extrêmement sensible à l'eau et à l'oxygène.

2 - Appareillage

Nos appareils ont été conçus en fonction des deux impératifs suivants :

- les échantillons ne doivent pas passer à l'air
- l'azote utilisé dans les réactions doit être extrêmement pur.

Boîte à gants (figure 1)

Tous nos produits sont manipulés dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Ce gaz est purifié en permanence par passage sur des réacteurs et des absorbeurs placés en série avec la boîte à gants et un surpresseur qui assure la circulation.

Le circuit comprend un four à carbone (a) porté à 750°C qui transforme l'oxygène en anhydride carbonique (7)(8). Ce gaz est éliminé par une colonne de potasse (b) qui dégage de la vapeur d'eau absorbée à son tour par du perchlorate de magnésium et de l'anhydride phosphorique (c). Un four à calcium (d) réglé à 500°C élimine les dernières traces d'oxygène et d'eau ainsi que la majeure partie de l'azote.

Une surpression de quelques millimètres de mercure par rapport à la pression atmosphérique est maintenue dans la boîte à gants à l'aide d'une capacité de stockage (e) et de deux électrovannes commandées par un manomètre à mercure.

Un sas métallique dans lequel on fait un vide de pompe à palettes permet de communiquer avec l'extérieur. Tous nos réacteurs sont de dimensions telles qu'ils pénètrent dans ce sas (figure 2).

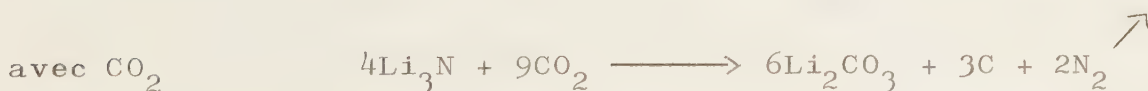
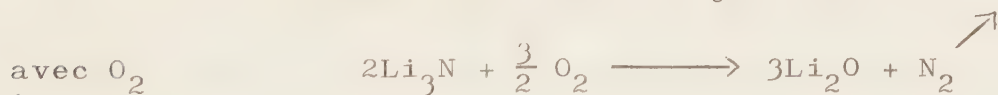
Nos échantillons sont préparés sous atmosphère d'argon. De même après expérience, les réacteurs sont ouverts dans la boîte à gants.

Appareils de préparation des nitrures

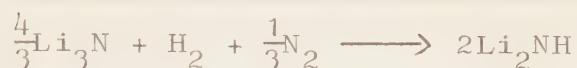
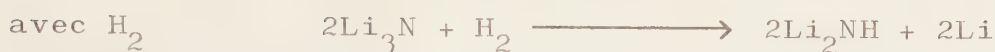
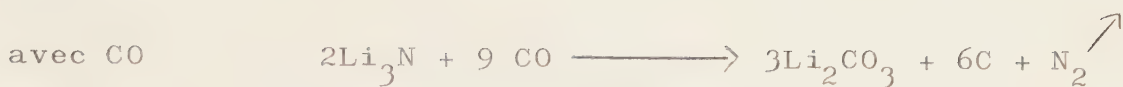
Pour la synthèse des nitrures, deux types d'appareils, basés sur des techniques différentes de purification de l'azote, ont été mis au point au laboratoire.

Le premier part d'azote commercial contenant en principe moins de 5 vpM d'oxygène et 5 vpM* de vapeur d'eau. La désoxygénation par un four à cuivre et la déshydratation par des colonnes contenant du perchlorate de magnésium et de l'anhydride phosphorique, se sont avérées nettement insuffisantes, nos échantillons de lithium nitruré présentant des traces blanches d'hydroxyde ou d'oxyde de lithium. C'est pourquoi nous avons placé avant le réacteur un four contenant du nitrure de lithium technique chauffé à 600°C. Ce four est constitué par un long tube d'acier inoxydable muni de deux rodages à ses extrémités. Des copeaux de lithium métal préalablement introduit dans ce tube sont chauffés durant une semaine à 170°C sous atmosphère d'azote. Il se forme ainsi du nitrure de lithium technique. La température est ensuite progressivement élevée à 600°C. Ce nitrure sert alors de piège à oxygène, vapeur d'eau et éventuellement à CO₂, CO, H₂.

Les réactions mises en jeu sont :



* vpM signifie volume par million



Nous n'avons pas tenu compte d'éventuelles réactions secondaires.

Ce procédé permet d'obtenir des quantités importantes d'azote mais avec un débit lent.

L'appareil représenté sur la figure 3 comprend des colonnes desséchantes (a) et (b) qui contiennent du perchlorate de magnésium et de l'anhydride phosphorique, le four purificateur (c) à nitrure de lithium.

Le réacteur étant en place, l'argon provenant de la boîte à gants est balayé par un courant d'azote. Après 24 heures, la purge est terminée, on ferme (g) et on ouvre (h). Par cette méthode, on évite un balayage continu de l'échantillon par du gaz frais qui peut encore contenir des impuretés. Le ballon (i) évite une entrée d'air si une réaction vive avec forte consommation d'azote provoque une aspiration brutale.

Le second appareil de synthèse des nitrures est représenté sur la figure 4. Le principe de production d'azote est la décomposition thermique de l'azothydrate de sodium vers 275°C selon les réactions :



et partiellement



L'appareil comprend :

- le générateur d'azote (a) qui est un tube en pyrex d'environ 60 cm de long. L'une de ses extrémités est munie d'un rodage qui peut servir de soupape de sécurité au cas où la réaction s'emballerait.
- un piège (b) rempli de laine de quartz qui capte les dernières traces de sodium.
- un ballon de stockage (c) .
- un manomètre (d)
- le réacteur (e) lui-même, en silice, avec 2 sorties munies de robinets.
- une pompe à palette (f)

L'azothydrate de sodium doit être soigneusement desséché avant d'être introduit dans le générateur (a). En effet des traces d'eau produiraient de l'ammoniac en réagissant sur le nitrure de sodium formé.

Après avoir fait le vide dans l'appareil, on chauffe NaN_3 avec précaution et localement à l'aide d'un bec bunsen.

Nous avons constaté également que dans ces appareils, tout raccord en polyvinyle ou en caoutchouc devait être éliminé.

3 - Etude qualitative des résultats

Les expériences ont été réalisées à 3 températures différentes, les échantillons de lithium sont placés dans des nacelles en molybdène.

a) Température ordinaire

Nous n'observons pas de nitruration si l'atmosphère est rigoureusement sèche. Même après un essai de 15 jours, le lithium reste brillant. La moindre trace d'eau permet d'initier la réaction qui se poursuit ensuite lentement.

Ces résultats, qui viennent à l'encontre d'une idée souvent encore admise, confirment ceux de Besson et Muller (9) et de Markowitz et Boryta (10).

b) Température = 170°C, légèrement en dessous du point de fusion du lithium

Réaction lente, régulière, totale en 5 jours. On obtient un nitrure inflammable au contact de l'eau. Cette méthode à basse température, permet en outre d'éviter toute réaction avec la nacelle en molybdène.

c) Température = 400°C

La réaction est vive, difficilement contrôlable car exothermique. La nitruration est totale en 20 minutes. Le nitrure obtenu est noir, boursoufflé, dur. Il peut exister des points chauds et une réaction partielle sur la nacelle.

Dans la suite de nos expériences, nous utilisons le nitrure fabriqué à basse température (170°C).

4 - Analyse radiocristallographique

Les clichés obtenus avec la raie K_{α} du cobalt dans une chambre Debye-Scherrer avec du nitrure préparé ou recristallisé à température supérieure à 400°C , sont conformes aux résultats de Zintl et Brauer (11) : système hexagonal de paramètres.

$$a = 3,658 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 3,882 \text{ \AA} \quad ; \quad c/a = 1,061$$

On obtient cependant, pour la variété basse température, le déplacement d'une raie qui avait été observée par R. Brill (12).

5 - Contrôle de la pureté du nitrure de lithium

a) Etude de la prise de masse de l'échantillon
la réaction de nitruration :



est contrôlée par pesée de l'échantillon avant et après réaction. Le tableau n° 1 donne une série de résultats

TABEAU 1

masse initiale de lithium (en g.)	prise de masse me- surée (en g.)	prise de masse théorique (en g.)	erreur absolue (en g)	erreur relati- ve	formule finale
3,02505	2,018	2,017	+ 0,001	0,05 %	$\text{Li}_3\text{N}_{1,005}$
2,88955	1,927	1,944	- 0,017	0,9 %	$\text{Li}_3\text{N}_{0,991}$
2,76320	1,843	1,843	0,000	0 %	$\text{Li}_3\text{N}_{1,000}$
3,30540	2,211	2,223	- 0,012	0,55 %	$\text{Li}_3\text{N}_{0,995}$

L'erreur est toujours inférieure à 1 %.

b) Contrôle du caractère total de la nitruration

Nous vérifions également que la nitruration est terminée. Un échantillon broyé est réenfourné puis pesé à nouveau. La prise de masse après chauffage durant 24 h. à 500 C est en général de l'ordre de 1/1000. Ces expériences mettent en outre en évidence l'efficacité du système de purification de l'azote.

c) Contrôle par dosage

Principe

Li_3N est hydrolysé avec précaution



Par ébullition, la solution est amenée presque à sec. Sous l'influence de LiOH, agissant comme base forte, NH_3 est distillé puis récupéré dans une solution d'acide en excès et titré en retour. (méthode de Kjeldahl). On dose ensuite LiOH par acidimétrie ou par spectrophotométrie de flamme.

Appareillage (voir figure 5)

Le réacteur (a) est de dimensions telles qu'il puisse entrer dans la boîte à gants par le sas. Le tube (b) évite un entraînement vésiculaire de LiOH, il est entouré par une corde chauffante. Nous plaçons ensuite un réfrigérant (c) et un récipient (d) contenant une solution d'acide sulfurique connue en excès.

Mode opératoire

Pour éviter une hydrolyse brutale, l'échantillon, préalablement pesé, est refroidi à -70°C par l'immersion du réacteur (a) dans un mélange acétone-glace carbonique. On introduit alors par le robinet (e) quelques cm^3

d'alcool éthylique. Puis on laisse le mélange se réchauffer



Lorsque cette réaction est terminée, on ajoute de l'eau.



Puis on chauffe pour distiller l'alcool et NH_3 .

Résultats

TABLEAU 2

Masse init. de l'échant. (g)	NH_3 trouvé (mole)	Li trouvé (atome)	Formule	Masse Li (g)	Masse N (g)	Masse totale (g)
0,2257	0,006385	0,01925	$\text{Li}_3\text{N}_{0,995}$	0,1337	0,0893	0,2230
0,1383	0,00395	0,01185	$\text{Li}_3\text{N}_{1,000}$	0,0821	0,0554	0,1375
0,1888	0,00538	0,01620	$\text{Li}_3\text{N}_{1,003}$	0,1125	0,0754	0,1879

L'erreur entre la masse pesée initialement et la somme des masses des éléments trouvées par dosage est presque toujours inférieure à 1 %.

Le rapport Li/N est très voisin de 3, l'erreur maximum est de 5/1000.

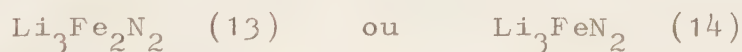
Les vérifications effectuées sur ce produit nous permettent de penser que la pureté du nitrure de lithium obtenu est au moins égale et très probablement supérieure à 99 %.

DEUXIEME PARTIE

Préparation et propriétés du nitrure double de lithium
et de fer (43)

1 - Bibliographie

L'existence d'une réaction entre le nitrure de lithium et le fer sous atmosphère d'azote a été découverte par L. Duparc, P. Wenger et C. Urfer (13) puis étudiée, en 1930, par W. Frankenburg, L. Andrussow et F. Durr (14). L'observation de départ était l'absorption d'azote par le fer en présence de nitrure de lithium. La formule stoechiométrique attribuée au composé était suivant les auteurs



Depuis cette date, le nitrure double de lithium et de fer n'a plus été l'objet d'étude, mais il a été observé par de nombreux auteurs qui manipulaient le nitrure de lithium dans des récipients en fer : R. Juza (15), H. Hung Kei (16), R.A. Bolschakov (17).

Duparc et Frankenburg avaient orienté essentiellement leurs études vers la recherche d'un nouveau catalyseur pour la synthèse de l'ammoniac. Il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude en se plaçant d'un point de vue plus fondamental : préparation, propriétés physiques et chimiques du composé formé.

Il existe de nombreuses publications sur d'autres composés ternaires azote, lithium, métal.

R. Juza, en particulier, a préparé et étudié sommairement les nitrures doubles de lithium et de :

Mg, Zn	du type	Li M N	(15)
Al, Ga	"	$\text{Li}_3^{\text{M}} \text{N}_2$	(18)
Si, Ti, Ge	"	$\text{Li}_5^{\text{M}} \text{N}_3$	(19)
V, Nb, Ta	"	$\text{Li}_7^{\text{M}} \text{N}_4$	(20)
Cr, Mo, W	"	$\text{Li}_9^{\text{M}} \text{N}_5$	(21)
Mn	"	$\text{Li}_7^{\text{M}} \text{N}_4$	(22)

Une série d'articles montre l'existence de ces composés, donne une méthode de préparation et tente, parfois, de démêler leur structure. En 1949, W. Sachsze et R. Juza (23) ont étudié plus complètement les corps résultant de l'action de Li_3N sur le cobalt, le nickel et le cuivre. Ils obtiennent des solutions solides de type $\text{Li}_{3-x}^{\text{M}} \text{N}_x$ où M peut être Co, Ni, Cu. Ils donnent une méthode de préparation, étudient les valeurs de x et la structure du composé. On pouvait penser à l'existence d'une solution solide analogue pour le fer.

2 - Appareillage, mode opératoire

Les problèmes sont d'abord étudiés dans une thermobalance Adamel. Cet appareil nous permet de déterminer le domaine de températures dans lequel se produit la réaction. Les résultats ne peuvent être pris en considération du point de vue quantitatif, car :

- d'une part, les échantillons passent à l'air au moment de l'enfournement
- d'autre part, le volume est trop important et ne permet pas de travailler dans de l'azote très pur.

La courbe 6 donne un exemple de résultat obtenu avec cet appareil : enregistrement de la prise de masse et de la température en fonction du temps.

Les mesures quantitatives sont réalisées dans des appareils identiques à ceux utilisés pour la préparation du nitrure de lithium (figures 3 et 4). Le réacteur est en silice au lieu d'être en pyrex.

Le nitrure de lithium est finement broyé dans la boîte à gants, il est tamisé de telle sorte que le diamètre des grains utilisés soit $\varnothing \leq 0,1$ mm. On réalise ensuite le mélange Li_3N , Fe en proportions connues. Une partie de ce mélange est placée dans une nacelle en molybdène ou en fer pur (fer de zone fondue)*. L'ensemble est introduit dans le réacteur.

Les échantillons sont pesés avant et après réaction. On en déduit la prise de masse de l'échantillon résultant de l'addition d'azote.

L'évolution de la réaction est également suivie par étude radiocristallographique sur chambre Debye-Scherrer (raie K_{α} du cobalt).

3 - Produits de départ

a) Nitrure de lithium

On utilise le nitrure de lithium préparé à 170°C selon la technique précédente.

* Nous tenons à remercier l'Institut de Recherches de la Sidérurgie qui nous a fourni gracieusement la tôle de fer utilisée.

b) Fer

On emploie du fer excarbone dont on réduit préalablement les traces d'oxydes par chauffage durant 24h. à 350°C sous atmosphère d'hydrogène.

c) Nitrure de fer

Nous avons préparé du nitrure de fer : Fe_2N par action à 420°C d'un courant de NH_3 . Mathis (24). La pureté du nitrure est contrôlée par pesée de l'échantillon avant et après réaction. Il n'est pas ferro-magnétique.

4 - Cinétique de formation en fonction de la température

On observe deux régimes cinétiques nettement distincts car la réaction est très exothermique.

a) Réaction isotherme

A basse température, la cinétique est relativement lente, les calories produites par la réaction sont évacuées, la température de l'échantillon reste voisine de celle du four.

A 380°C, on observe déjà une réaction sensible en 48h. mais extrêmement lente. A 540°C, il faut encore plus de 300 heures pour que la réaction soit totale, comme le montre la courbe de la figure 7 qui représente le pourcentage de la prise de masse par rapport à la prise de masse totale en fonction du temps.

Les mêmes mesures faites à 560°C et 580°C montrent que la vitesse de la réaction augmente très vite lorsque la température croît.

Les constantes de vitesse s'accordent avec la représentation d'Arrhénius (courbe 8) et permettent de déterminer l'énergie d'activation globale de la réaction : 133 kcal/mole.

b) Réaction avec incandescence

Il existe ensuite un seuil dépendant de la masse totale et de la composition de l'échantillon à partir duquel il y a élévation brutale de la température, incandescence et réaction totale en quelques minutes. La température d'inflammation est comprise entre 580°C et 600°C. Ce phénomène est nettement visible sur la courbe d'analyse thermique 9. Cette figure représente la température d'un thermocouple placé dans l'échantillon. A 588°C, il y a inflammation et montée brutale de la température jusqu'à 725°C. Un phénomène analogue a été observé pour l'oxydation du lithium par Tyzack et Longton (25).

5 - Détermination de la formule stoechiométrique du composé

Les mesures qui suivent ont été réalisées à 580°C dans des nacelles en molybdène. Le tableau 3 et la courbe 10 représentent le nombre d'atomes d'azote fixés sur des mélanges de nitrure de lithium et de fer en proportions variables.

TABLEAU 3

Li_3N	Fe	N
3,35	1	0,86
2,5	1	0,91
2,29	1	0,92
2	1	0,96
1,78	1	0,98
1,35	1	0,99
1,32	1	0,99
1,28	1	0,99
1	1	0,95
1	1,5	0,90
1	2	0,88
1	3	0,88

On peut comparer ces résultats avec ceux de W. Frankenburger, L. Andrussov et F. Durr (14) (tableau 4 et courbe 10).

TABEAU 4

Li_3N	Fe	N
2	1	0,96
1,6	1	0,98
1,4	1	0,95
1	1	0,98
1	2	0,96
1	4,6	0,89
1	5	0,85

On constate que la grandeur et le sens de variation de ces résultats sont comparables aux nôtres malgré les différences expérimentales.

Frankenburger attribue les variations de prise d'azote en fonction de la composition de l'échantillon à la présence d'impuretés dans le fer et à des "phénomènes de suintements". Il semble que ces explications ne suffisent pas à justifier l'ampleur du phénomène.

Nous avons mis en évidence d'autres facteurs :

- réaction non totale avec les proportions stoechiométriques
- volatilisation d'une partie du lithium
- réaction sur la nacelle

a) Réaction non totale avec les proportions stoechiométriques

Si l'on part d'un mélange $\frac{\text{Li}_3\text{N}}{\text{Fe}} = 1$, la réaction n'est jamais totale, il reste toujours du fer non combiné visible aux rayons X. Si l'on augmente le rapport $\frac{\text{Li}_3\text{N}}{\text{Fe}}$

la quantité de fer non combiné diminue. Mais lorsque tout le fer a réagi, on observe un net excès de nitrure de lithium. L'ensemble de ces observations est groupé dans le tableau 5.

TABLEAU 5

Rapport $\text{Li}_3\text{N}/\text{Fe}$ (en mole)	1,00	1,10	1,20
observations aux rayons X	$\text{Li}_3\text{FeN}_2 + \text{Fe}$	Li_3FeN_2	$\text{Li}_3\text{FeN}_2 + \text{Li}_3\text{N}$
mesures magnétiques	produit ferromagnétique	produit légèrement ferromagnétique	produit non ferromagnétique
Conclusion	proportion importante de fer non combiné	faible proportion de fer non combiné	tout le fer a réagi mais il existe un net excès de Li_3N

Ces résultats expliquent que nous n'ayons jamais pu obtenir du nitrure double pur, il existe toujours même après broyage et réenfournement, soit du fer soit du Li_3N non combiné. Nous n'avons trouvé aucun procédé chimique permettant de séparer ces phases.

b) Volatilisation d'une partie du lithium

A chaque expérience, le réacteur en silice est nettement attaqué, ce qui prouve la volatilisation d'une partie du lithium.

Ce phénomène est d'autant plus apparent que la température de l'expérience est élevée, il devient important s'il y a inflammation de l'échantillon.

c) Influence de la nacelle

L'influence de la nacelle est très différente selon la composition initiale de l'échantillon. S'il y a excès de fer, la nacelle n'est pratiquement pas attaquée car la réaction s'effectue préférentiellement sur le fer présent dans le mélange. S'il y a excès de Li_3N , la nacelle en molybdène ou fer est attaquée.

Conclusion

L'ensemble de ces résultats confirme l'existence d'un nitrure double de fer et de lithium et nous permet de proposer la formule stoechiométrique idéale Li_3FeN_2 en accord avec Frankenburger.

6 - Action de Li_3N sur les nitrures de fer

L'action de deux nitrures l'un sur l'autre sous atmosphère d'azote est une des méthodes classiques de préparation des nitrures doubles : R. Juza (20) (21). Nous avons fait agir Li_3N sur Fe_2N .

Mais à la température à laquelle nous opérons pour former le nitrure double, Fe_2N n'est pas stable. La thermobalance nous montre qu'en réalité nous étudions l'action de Li_3N sur Fe_4N .

La courbe 11 met bien en évidence les divers stades de la réaction :

I - Mélange $\text{Li}_3\text{N} + \text{Fe}_2\text{N}$

II - Mélange $\text{Li}_3\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$

III - Formation du nitrure double

La prise de masse et les clichés de rayons X montrent que le composé formé est le même qu'avec le fer.

7 - Hydrolyse et dosage du nitrure double

L'hydrolyse est réalisée de la même manière et dans le même appareil (schéma 2) que celle du nitrure de lithium. Il apparaît trois phases :

- une phase solution aqueuse
- une phase solide
- une phase gazeuse

On distille l'ammoniac, puis on dose par acidimétrie au pHmètre le lithium contenu dans le réacteur. Enfin, on acidifie le tout et l'on dose le fer total. Les premiers résultats obtenus nous ont montré que la somme des masses des trois éléments que nous obtenions par dosage était inférieure à la masse initiale de l'échantillon.

Nous avons mis en évidence deux causes d'erreur de ce mode opératoire.

Une partie du lithium reste prisonnière de la phase solide et échappe au dosage acidimétrique. En effet, si après lavage, on chauffe le résidu solide, il se transforme en un corps magnétique rouge composé principalement de ferrite de lithium : LiFe_5O_8 . Nous avons, par la suite, dosé ce lithium par spectrophotométrie de flamme.

Une analyse par chromatographie de la phase gazeuse met en évidence la seconde source d'erreur. Une partie de l'azote du composé se dégage sous forme de N_2 moléculaire. Deux interprétations sont possibles :

- une partie de l'azote ne se transforme pas en ammoniac par hydrolyse,
- une partie de l'ammoniac se décompose en $N_2 + H_2$ sous l'action du fer extrêmement divisé présent durant la réaction.

En résumé, on peut représenter l'hydrolyse par le schéma suivant :

Fe	100 %	dans la phase solide
Li ₃ FeN ₂ Li	95 %	environ dans la phase solution
	5 %	environ dans la phase solide
N	92 %	environ dans la phase solution
	8 %	environ dans la phase gazeuse

Pour le dosage, à partir d'un échantillon de masse connue, nous déterminons exactement Fe et Li. La quantité d'azote est déduite par différence.

8 - Identification radiocristallographique de Li₃FeN₂

Les clichés ont été réalisés avec la raie K_{α} du cobalt dans une chambre Debye-Scherrer.

Il est impossible avec les seules indications fournies par les clichés de poudre, de trouver avec certitude, la structure. Nous pouvons simplement proposer une structure possible : système orthorhombique avec :

$$\begin{aligned}
 a &= 9,65 \text{ \AA} \\
 b &= 8,66 \text{ \AA} \\
 c &= 8,38 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Le tableau 6 indique les valeurs de d et de l'intensité des raies mesurées d'après les clichés, ainsi que d calculé pour les 20 premières raies.

TABLEAU 6

N° raie	d mesuré	* intensité	h k l	d calculé
1	4,822	FF	2 0 0	4,82
2	4,347	FF	0 2 0	4,33
3	2,788	F	0 0 3	2,791
4	2,680	F	1 0 3	2,684
5	2,427	f	2 0 3	2,421
6	2,408	f	4 0 0	2,411
7	2,393	f	0 3 2	2,380
8	2,175	m	0 4 0	2,166
9	2,144	m	3 3 0	2,147
10	2,096	m	0 0 4	2,095
11	1,787	m	2 4 2	1,782
12	1,714	m	0 4 3	1,712
13	1,708	m	0 5 1	1,700
14	1,697	m	0 3 4	1,695
15	1,606	m	0 5 2	1,601
16	1,448	f	0 6 0	1,445
17	1,433	f	3 5 2	1,433
18	1,392	f	4 3 4	1,390
19	1,337	f	0 5 4	1,335
20	1,325	f	0 4 5	1,325
21	1,240	f		
22	1,217	ff		
23	1,205	ff		
24	1,195	ff		
25	1,168	f		
26	1,160	ff		
27	1,151	ff		
28	1,095	ff		
29	1,088	ff		
30	1,080	ff		
31	1,070	ff		
32	1,057	ff		
33	1,046	ff		
34	1,010	ff		
35	0,9941	ff		
36	0,9902	f		
37	0,9856	f		
38	0,9808	f		

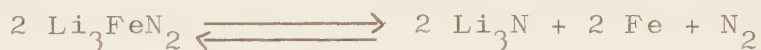
* FF : très forte ; F : forte ; m : moyenne
f : faible ; ff : très faible

9 - Etude de la décomposition de Li_3FeN_2

a) Appareillage

Chauffé sous vide, Li_3FeN_2 se décompose en libérant de l'azote. Nous avons, dans une première série d'expériences, déterminé les produits qui constituent la phase solide durant cette réaction. Ces essais ont été réalisés dans un réacteur vertical muni d'un dispositif de trempe (figure 16). L'échantillon est suspendu à l'aide d'un fil d'argent (a). Deux contacts en molybdène (b) permettent d'amener un courant qui rompt le fil d'argent et provoque la chute de l'échantillon dans la partie froide du tube laboratoire. On suit la pression d'azote avec le baromètre (c). Après expérience, les produits sont analysés aux rayons X et par dosage chimique.

La réaction de décomposition peut s'écrire :



Nous avons ensuite construit un appareil permettant de mesurer la pression d'azote en équilibre avec Li_3FeN_2 en fonction de la température.

Cet appareil (figure 17) comprend essentiellement quatre parties.

- 1 - Un réacteur (a) en acier inoxydable sur lequel est soudée la gaine d'un thermocouple (b). L'échantillon est dans un creuset en fer pur (c).
- 2 - Un générateur d'azote (d). Le principe de production de N_2 est la décomposition de NaN_3 .
- 3 - Un groupe de pompage comprenant une pompe à diffusion et une pompe à palettes.
- 4 - Un ensemble d'appareils de mesure de pression consti-

- 1 jauge ionivac (Sogev)
gamme de mesure : 10^{-6} à 10^{-2} mmHg
- 1 jauge médiovac (Sogev)
gamme de mesure 10^{-3} à 50 mmHg
- 1 manomètre à mercure enregistreur

Un fil de platine, placé dans l'une des branches du manomètre, sert de résistance variable dans un pont de Wheatstone.

b) Résultats

La réaction de décomposition de Li_3FeN_2 s'écrit :



Nous avons vérifié par le calcul à partir des données thermodynamiques que la pression de dissociation de Li_3N était toujours nettement inférieure à celle de Li_3FeN_2 .

Nous avons tracé la courbe de pression d'azote en équilibre avec Li_3FeN_2 en fonction de la température.

Chaque point a été obtenu de la manière suivante : L'appareil étant sous vide, on porte le réacteur à la température voulue puis on attend que la pression atteigne l'équilibre. On recommence ce processus jusqu'à ce que la pression d'équilibre soit reproductible (soit p_1 la valeur de cette pression). On ajoute alors un peu d'azote, ce qui provoque la réaction inverse (synthèse de Li_3FeN_2). La pression diminue et atteint une valeur p_2 très voisine de p_1 . Nous prenons pour pression d'équilibre :

$$p = \frac{p_1 + p_2}{2}$$

Nous avons réalisé ces mesures dans le domaine de températures : 600 - 800°C pour les raisons suivantes :

- la cinétique est suffisamment rapide pour que l'équilibre s'établisse en 24 h.
- les pressions sont suffisamment grandes pour qu'il n'y ait pas d'erreur importante due au dégazage ou aux incertitudes de lecture.
- les quantités d'azote mises en jeu sont compatibles avec la masse de nos échantillons.

Les résultats obtenus figurent sur le tableau 7. Nous avons porté sur la courbe 18, $\log pN_2$ (p en atm.) en fonction de $\frac{1}{T}$.

TABEAU 7

θ en °C	T en °K	$10^3 \times \frac{1}{T}$	P_1 mm Hg	P_2 mm Hg	P mm Hg	$\log pN_2$ (en atm.)
607	880	1,136	9,5	10,5	10	- 1,8808
628	901	1,110	17	18	17,5	- 1,6378
684	957	1,045	60	63	61,5	- 1,0919
709	982	1,018	126	128	127	- 0,7770
736	1009	0,991	240	244	242	- 0,4970
761	1034	0,967	399	405	402	- 0,2766

c) Etude thermodynamique



N_2 est le seul corps gazeux donc $K_p = pN_2$ si l'on néglige toute miscibilité (d'ailleurs non détectable aux rayons X)

$$\text{Log } K_p = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$\begin{cases} \Delta H = - Q_p & \text{chaleur de la réaction} \\ \Delta H = 2\Delta H_f^\circ \text{Li}_3\text{N} - 2\Delta H_f^\circ \text{Li}_3\text{FeN}_2 \\ \Delta S = 2S^\circ_{\text{Li}_3\text{N}} + 2S^\circ_{\text{Fe}} + S^\circ_{\text{N}_2} - 2S^\circ_{\text{Li}_3\text{FeN}_2} \end{cases}$$

Nous avons trouvé :

$$\Delta H = 43,5 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S = 41,2 \text{ cal deg}^{-1} \text{mole}^{-1}$$

L'ouvrage de Kubaschewski et Evans (26) donne :

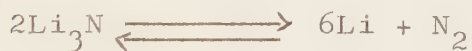
$$S^\circ_{\text{Fe}} = 6,49 \text{ ue}$$

$$S^\circ_{\text{N}_2} = 45,77 \text{ ue}$$

$$S^\circ_{\text{Li}} = 6,95 \text{ ue}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{Li}_3\text{N} = - 47,0 \text{ kcal/mole}$$

$S^\circ_{\text{Li}_3\text{N}}$ peut être calculé à partir de l'équilibre



qui a été étudié théoriquement par Kelly (27) et reporté dans l'ouvrage de Darken et Gurry (28) avec une précision de $\pm 13 \%$ sur ΔG .

$$\Delta S = 68,4 \text{ cal deg}^{-1} \text{mole}^{-1}$$

$$\Delta S = 6S^\circ_{\text{Li}} + S^\circ_{\text{N}_2} - 2S^\circ_{\text{Li}_3\text{N}}$$

$$S^\circ_{\text{Li}_3\text{N}} = 6S^\circ_{\text{Li}} + S^\circ_{\text{N}_2} - \Delta S$$

$$S^\circ_{\text{Li}_3\text{N}} = 9,5 \text{ cal deg}^{-1} \text{mole}^{-1}$$

On obtient les résultats suivants :

$$Q_p \text{ de décomposition de } Li_3FeN_2 = - 43,5 \text{ kcal/mole}$$

Ce qui correspond bien à une réaction de synthèse exothermique comme nous l'avons trouvé lors de l'étude cinétique.

$$\Delta H_f Li_3FeN_2 = - 68,7 \text{ kcal/mole}$$

$$S_{298}^o Li_3FeN_2 = 18,3 \text{ cal deg}^{-1} \text{mole}^{-1}$$

Ces résultats doivent être considérés comme approchés et susceptibles seulement de fournir des ordres de grandeur. En effet les données thermodynamiques de Li_3N sont très mal connues en raison de la grande réactivité de ce corps qui rend les mesures extrêmement délicates. Nous avons d'autre part admis qu'il n'y avait aucune miscibilité entre les composés solides de notre réaction et que l'équilibre établi dans le domaine de température 600°C, 800°C, pouvait être extrapolé à 298°C

10 - Nature de la liaison

M. Mathis (24) distingue trois types de nitrures : salins, métalliques, amorphes, qu'il caractérise de la façon suivante : nitrures salins (AlN)

- résistance à la pyrolyse jusqu'à 1000°C environ
- hydrolyse dès la température ordinaire avec dégagement d'ammoniac
- existence d'une structure

nitrures métalliques (Fe_2N , V N)

- sensibles à la pyrolyse (300°C)
- non hydrolysables même par l'eau bouillante
- les atomes d'azote sont en position interstitielle dans le réseau

nitrures amorphes (nitrure de bismuth)

- très peu stables thermiquement (100°C)
- hydrolyse brutale, parfois explosive
- aucune structure aux rayons X

Si l'on adopte cette classification, le nitrure de lithium appartient à la classe des nitrures salins comme l'ont démontré Gallais et Masdupuy (29).

Il en est de même du nitrure double de lithium et de fer qui :

- se décompose vers 800°C sous atmosphère d'azote
- s'hydrolyse dès la température ordinaire.
Cette hydrolyse brise à la fois les liaisons azote-lithium et azote-fer avec dégagement d'ammoniac.
- possède une structure visible aux rayons X

De plus, une mesure qualitative nous a montré que Li_3FeN_2 possédait une forte résistivité électrique ce qui vient confirmer l'hypothèse du nitrure salin.

Le fer est donc à l'état de Fe^{3+} et l'azote de N^{3-} . Or, le composé FeN n'a pas été actuellement découvert. Ce résultat est à rapprocher de ceux de R. Juza qui prépare des nitrures doubles dans lesquels la valence du métal autre que le lithium est 3 pour Al et Ga, 4 pour Si, Ti, Ge, 5 pour V, Nb, Ta et 6 pour Cr, Mo, W. Comme l'a remarqué J.C. Gilles (30), à l'exception de Al, N et Ge_3N_4 , on ne connaît pas d'autres nitrures métalliques qui possèdent les valences ci-dessus. La présence du lithium a donc pour effet de stabiliser des liaisons métal-azote de type ionique. Il semble que dans certains cas, l'oxygène joue un rôle identique dans les oxynitrures (J.C. Gilles - 30).

On peut également comparer ces résultats à ceux obtenus sur les oxydes triples. Les métaux alcalins et alcalino-terreux permettent de stabiliser les valences 4, 5 et 6 du fer inconnues dans les oxydes simples (Klemm 31).

11 - Conclusion

En présence de nitrure de lithium, le fer fixe l'azote. La réaction exothermique ($Q = 43,5$ kcal/mole) possède deux régimes cinétiques selon qu'elle est isotherme ou non. Le produit obtenu est un nitrure de formule Li_3FeN_2 . Ce corps, non ferro-magnétique, a probablement une structure orthorhombique de paramètres:

$$a = 9,65 \text{ \AA}$$

$$b = 8,66 \text{ \AA}$$

$$c = 8,38 \text{ \AA}$$

Il s'hydrolyse facilement à froid en dégageant de l'ammoniac. Par chauffage sous azote, il commence à se décomposer vers 800°C . Il appartient donc au groupe des nitrures salins.

TROISIEME PARTIE

Action du nitrure de lithium sur l'argent et le ruthénium

Nous avons cherché un métal susceptible de ne pas être attaqué par le nitrure de lithium. Des essais, d'ailleurs infructueux, ont été réalisés sur l'argent et le ruthénium qui n'avaient jamais été envisagés auparavant. Ces expériences nous ont cependant permis d'élucider partiellement le mécanisme d'attaque de ces métaux par Li_3N .

1 - Action de Li_3N sur l'argent

Après avoir constaté la destruction rapide vers 600°C d'une nacelle d'argent contenant du Li_3N , nous avons réalisé des mélanges Li_3N , Ag en poudre. Les trois compositions suivantes ont été essayées :



On observe durant le chauffage d'un tel échantillon à 600°C dans la thermobalance, une diminution de sa masse (figure 14).

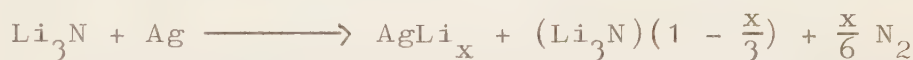
Après refroidissement rapide, on distingue deux phases dans le produit de réaction :

- des billes brillantes
- un fritté rouge sombre

La première de ces phases a été analysée par dosage de l'argent au thiocyanate d'ammonium et du lithium par spectro-

photométrie de flamme. Elle est constituée d'un alliage de composition atomique $\frac{\text{Li}}{\text{Ag} + \text{Li}} = 0,51$. Tout l'argent initialement présent dans l'échantillon est rassemblé dans cette phase. Le fritté rouge sombre est constitué par Li_3N en excès.

Ces phénomènes s'expliquent simplement si l'on considère le diagramme d'équilibre du système AgLi établi par W.E. Freeth et G.V. Raynor (32) (figure 15). Il met en évidence des composés AgLi_x facilement fusibles. La réaction :



montre que la perte de masse observée est due au départ d'azote.

Nous avons vérifié que la perte de masse est proportionnelle à la quantité d'argent initialement présente dans le mélange et qu'elle correspond à la formation d'une phase de composition voisine de LiAg ce qui confirme le résultat du dosage (51 % Li, 49 % Ag).

L'attaque de l'argent par le nitrure de lithium vers 600°C n'est donc pas due à la formation d'un nitrure double mais à celle d'une phase de composition LiAg thermodynamiquement plus stable que le mélange $\text{Li}_3\text{N} + \text{Ag}$. Un phénomène analogue est décrit par J. Novotny, M. Novotna et V. Liska (33) avec le mercure à 400°C :



2 - Action de Li_3N sur le ruthénium

Le comportement du ruthénium est différent à la fois de celui du fer et de celui de l'argent. Par chauffage à 600°C d'un mélange de $\text{Ru} + \text{Li}_3\text{N}$ en poudre, on observe aucune variation de masse. Il n'y a donc ni formation d'un alliage lithium-ruthénium qui entraînerait une perte de masse due au départ d'azote, ni formation d'un nitrure double qui se caractériserait par une prise de masse.

Nous avons vérifié qu'un creuset en ruthénium fritté* n'était pas attaqué par Li_3N à 700°C , qu'il résistait au lithium fondu à 300°C .

En essayant de préparer un monocristal de Li_3N par action d'azote dilué sur du lithium fondu à 400°C , nous avons constaté une destruction du creuset en ruthénium au cours de la réaction.

Il semble que cette action soit simplement mécanique et due au caractère poreux de métal fritté. Il serait intéressant de reprendre ces expériences en utilisant par exemple un dépôt électrolytique de ruthénium qui serait moins poreux.

* Nous remercions la Société Internationale Nickel France S.A. qui a eu l'obligeance de nous fournir gracieusement ce creuset.

QUATRIEME PARTIE

Mise en évidence d'un nitrure double de lithium et calcium
(34)

1 - Bibliographie

Nous avons pensé à cette étude car, parallèlement à notre travail sur Li_3N , dans le même laboratoire, R. Streiff a été amené à préparer du nitrure de calcium pur (35).

En plus de LiMgN découvert et étudié par R. Juza (15), les seuls nitrures doubles actuellement connus, qui contiennent un métal alcalino-terreux, sont les résultats de travaux récents ou en cours. J. Lang et Coll étudient les combinaisons azote, lithium, silicium ou germanium. Ils ont mis en évidence les phases Ca_5SiN_6 , CaSiN_2 , Ca_4SiN_4 (36) et CaGeN_2 (37). F.K. Patterson et R. Ward (38) ont trouvé des nitrures doubles de type AxMyNz avec $\text{A} = \text{Sr}$ ou Ba et $\text{N} = \text{Re}$, Os , Mo ou W .

Enfin Giellisse et Coll (39) signalent la formation d'un composé azote, bore, calcium ou barium mais dans les conditions de formation de BN cubique qui sont sans rapport avec notre étude.

2 - Produits de départ

Nitrure de lithium obtenu à 170°C .

Calcium bisublimé suivant le procédé Chaudron-Hérenghuel (40).

Nitrure de calcium préparé par action directe de l'azote pur sur le métal vers 700°C



On utilise le second appareil décrit en début de ce travail (figure 4). Pour accélérer la réaction, on enlève le film de préoxydation des échantillons en sublimant la pellicule superficielle du calcium. On admet ensuite l'azote dans le réacteur. Après 24 h. à 675°C le produit est broyé puis réenfourné.

Ca_3N_2 ainsi obtenu est rouge sombre, sa structure cubique centrée $a = 11,40 \text{ \AA}$ est conforme à celle indiquée par Stackelberg pour la variété α (41).

3 - Réaction entre nitrure de calcium et nitrure de lithium

a) Mode opératoire

Un mélange de Li_3N et Ca_3N_2 en proportions connues est placé dans une nacelle en molybdène puis chauffé sous atmosphère d'azote. Les échantillons sont pesés avant et après réaction mais aucune différence notable de masse n'est observée, seule l'analyse radiocristallographique nous permet de suivre la réaction.

Vers 530°C, on observe sur les clichés l'apparition d'une nouvelle phase. A 600°C la réaction est rapide et totale, un mélange des deux nitrures initialement rouge sombre prend une teinte orange.

b) Etude radiocristallographique en fonction de la composition initiale du mélange.

Soit $\underline{x}$ le rapport du nombre d'atomes de lithium sur le nombre d'atomes de calcium dans le mélange initial.

$$x = \frac{\text{Li}}{\text{Ca}} = \frac{\text{Li}_3\text{N}}{\text{Ca}_3\text{N}_2}$$

On a réalisé une série de mélanges avec x variant de 6 à 0,3. Pour $x > 1,05$ on observe aux rayons X une nouvelle phase et un excès de Li_3N , les raies de Ca_3N_2 ont disparu (figure 12). Pour $1,05 > x > 0,92$, la nouvelle phase est seule visible sur le cliché.

Pour $x < 0,92$ en plus de la nouvelle phase, on observe le spectre de Ca_3N_2 (figure 13).

Or, un excès de Li_3N inférieur à 5 % ou de Ca_3N_2 inférieur à 8 %, ne sont pas détectables aux rayons X. Il se forme donc un nitrure double de lithium et de calcium de formule stoechiométrique LiCaN .

4 - Action de nitrure de lithium sur le calcium métal

La même phase LiCaN apparaît par action du nitrure de lithium sur le calcium métal sous atmosphère d'azote vers 580°C .

Soit $\underline{x}$ le rapport $\frac{\text{Li}}{\text{Ca}}$

- Pour $x \gg 1$ La prise de masse observée correspond bien à la nitruration totale du calcium pour former le composé proposé LiCaN . La précision de la mesure, environ 2 %, est supérieure à celle obtenue avec les rayons X.

- Pour $x < 1$ L'excès de calcium n'est pas nitruré, il reste à l'état métallique. Or, à cette température, le calcium seul se recouvre d'une couche protectrice qui empêche la nitruration totale.

Le calcium métal est donc réellement attaqué par le nitrure de lithium comme l'était le fer. On peut rapprocher également ce résultat de l'action catalytique de la vapeur de sodium sur la nitruration du calcium (Antropoff - 42). Il se formerait un nitrure double intermédiaire qui, instable, se décomposerait en $\text{Ca}_3\text{N}_2 + \text{Na} + \text{N}_2$

5 - Etude à température supérieure à 600°C

Nous avons cherché à mettre en évidence d'autres phases à plus haute température.

- Pour $x > 1$ On chauffe à 750°C car à température supérieure le tube en silice du réacteur est attaqué rapidement par Li_3N en excès.
- Pour $x \leq 1$ Les mélanges ont été portés à 850°C.

Aucune phase nouvelle n'est apparue au cours de ces expériences.

6 - Propriétés de LiCaN

a) Propriétés physiques et chimiques

LiCaN , de couleur orange, est un nitrure salin. Il s'hydrolyse à froid en dégageant de l'ammoniac.

Sa densité mesurée à 25°C après dégazage sous vide et en utilisant le benzène comme fluide picnométrique est $2,49_4 \text{ g/cm}^3$.

b) Identification radiocristallographique

On a réalisé des enregistrements photographiques avec la raie K_{α} du cobalt dans une chambre Debye-Scherrer. Le tableau 8 indique les valeurs de d et de l'intensité des raies mesurées d'après les clichés.

Nous proposons une structure hexagonale $a = 12,68 \text{ \AA}$, $c = 6,68 \text{ \AA}$. Le volume de la maille élémentaire $930 \text{ \AA}^3$ correspondrait à $(\text{LiCaN})_{23}$

TABLEAU 8

N°	d mesuré	I*	h k l	d calculé
1	4,60	F	1 1 1	4,60
2	3,05	m	3 1 0	3,04
3	2,87	FF	3 2 1	2,86
4	2,75	FF	4 0 0	2,74
			3 1 1	2,77
5	2,50	F	3 2 0	2,51
6	2,38	F	4 1 0	2,39
7	2,31	ff	2 2 2	2,30
8	2,11	ff	3 3 0	2,12
9	1,95	FF	4 1 2	1,95
10	1,83	F	6 0 0	1,83
11	1,69	m	5 2 1	1,70
			5 1 2	
12	1,61	f	1 1 4	1,62
13	1,54	ff	4 4 1	1,54
14	1,53	ff	6 2 0	1,52
15	1,48	FF	5 1 3	1,48
			2 2 4	
16	1,38	m	6 3 0	1,38
			6 2 2	
17	1,25	f	3 0 5	1,255
			5 5 1	1,245
18	1,18	F	6 1 4	1,18
			3 2 5	
19	1,11	ff		
20	1,08	ff		
21	1,07	f		

* FF : très forte ; F : forte ; m : moyenne ;
f : faible ; ff : très faible

7 - CONCLUSION

Par action du nitrure de lithium sur le nitrure de calcium ou sur le calcium métal sous atmosphère d'azote, il se forme, à partir de 530°C environ, un nitrure double de lithium et de calcium dont la formule LiCaN a été déterminée par étude radiocristallographique.

LiCaN est un nitrure salin, hydrolysable à froid, de couleur orange. Sa densité est $2,49 \text{ g/cm}^3$. Sa structure est probablement hexagonale avec

$$a = 12,68 \text{ \AA}$$

$$c = 6,68 \text{ \AA}$$

CONCLUSION - RESUME

La première partie de notre travail fut la mise au point d'appareillages de préparation, de manipulation et de dosage des nitrures ioniques. L'ensemble de ces techniques nous a permis de préparer du nitrure de lithium dont la pureté est au moins égale et probablement supérieure à 99 %.

Nous avons ensuite repris l'étude du nitrure double de lithium et de fer. En présence de Li_3N , le fer fixe l'azote. La réaction exothermique ($Q = 43,5 \text{ kcal/mole}$) possède deux régimes cinétiques selon qu'elle est isotherme ou avec incandescence. Le produit gris noir obtenu de formule Li_3FeN_2 , n'est pas ferromagnétique, il a probablement une structure orthorhombique de paramètres

$$\begin{aligned} a &= 9,65 \text{ \AA} \\ b &= 8,66 \text{ \AA} \\ c &= 8,38 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Ses données thermodynamiques, déterminées approximativement sont :

$$\Delta H_f = - 68,7 \text{ kcal/mole et } S_{298^\circ\text{K}}^\circ = 17,8 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

Il s'hydrolyse facilement à froid en dégageant de l'ammoniac. Par chauffage sous azote, il commence à se décomposer vers 800°C . Il appartient donc au groupe des nitrures salins.

Nous avons regroupé dans la troisième partie des résultats sur le comportement de l'argent et du

ruthénium vis-à-vis du nitrure de lithium. L'argent forme une solution solide (LiAg) avec dégagement d'azote. Le ruthénium semble ne pas être chimiquement attaqué.

Dans une quatrième partie nous avons mis en évidence un nitrure double de lithium et de calcium. Par action de Li_3N sur Ca_3N_2 ou Ca , sous atmosphère d'azote, il se forme à partir de 530°C environ un corps dont la formule LiCaN a été déterminée par analyse radiocristallographique. LiCaN est un nitrure salin, hydrolysable à froid, de couleur orange. Sa densité est $2,49 \text{ g/cm}^3$. Sa structure est probablement hexagonale avec

$$a = 12,68 \text{ \AA}$$

$$c = 6,68 \text{ \AA}$$

En conclusion générale de cette étude, il nous a semblé intéressant de faire une synthèse des résultats actuellement connus sur les réactions entre le nitrure de lithium et les métaux. Dans le tableau 9 on a classé les métaux en 5 groupes en fonction de leur réactivité vis-à-vis de Li_3N .

- 1) Formation d'un nitrure double
- 2) Formation d'une solution solide $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$
- 3) Formation d'un alliage lithium-métal avec dégagement d'azote.
- 4) Probablement pas de réaction chimique
- 5) Comportement inconnu

Chaque case du tableau 9 indique :

- le nom du métal
- le numéro du groupe dans lequel nous l'avons classé
- la formule du composé éventuel
- une référence bibliographique (bibliographie arrêtée en décembre 1966).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. OUVRARD C.R. Ac. Sc. 111 (1892) 120
- (2) GUNTZ C.R. Ac. Sc. 120 (1895) 777
- (3) GUNTZ C.R. Ac. Sc. 123 (1896) 995
- (4) H. DESLANDRES C.R. Ac. Sc. 121 (1895) 886
- (5) F.W. DAFERT et R. MIKLAUZ Monat. 31 (1910) 981
- (6) E. MASDUPUY Ann. Chim. 2 (1957) 527
- (7) R. GERARDIN Thèse, Nancy, 1966
- (8) R. RIOLFO et M. BARBIER Rapport C.E.A. n° 2222 (1962)
- (9) J. BESSON et W. MULLER C.R. Ac. Sc. 247 (1958) 2370
- (10) M. MARKOWITZ et D. BORYTA J. Chem. Eng. 7 (1962) 586
- (11) E. ZINTL et G. BRAUER Z. Electroch. 41 (1935) 102
- (12) R. BRILL Z. Krist. 65 (1927) 949
- (13) L. DUPARC, P. WENGER et Ch. URFER Helv. Chim. Acta 13 (1930) p. 650
- (14) W. FRANKENBURGER, L. ANDRUSSOW et F. DURR Z. für Elekt. 34 (1928) 632
- (15) R. JUZA et F. HUND Z. Anorg. Chem. 257 (1948) 1
- (16) H. HUNG-KEI L. and Glen SCHAFFER U.S. 2.866.685 déc.30 (1958)
- (17) R.A. BOL'SHAKOV, P.I. FEDEROV Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii Tsvetnaya Met. 2 4 (1959) p.52
- (18) R. JUZA et F. HUND Z. Anorg. Chem. 257 (1948) 13
- (19) R. JUZA, H.H. WEBER et E. MEYER-SIMON Z. Anorg. Chem. 273 (1953) 48
- (20) R. JUZA, W. GIEREN et J. HAUG Z. Anorg. Chem. 300 (1959) 61
- (21) R. JUZA et J. HAUG Z. Anorg. Chem. 309 (1961) 276
- (22) R. JUZA, E. ANSCHUTZ et H. PUFF Angew. Chem. 71 (1959) 161
- (23) W. SACHSZE et R. JUZA Z. Anorg. Chem. 259 (1949) 278
- (24) M. MATHIS Bul. Soc. Chim. (1951) 443
- (25) TYZACK et LONGTON P.B. U.K.A.E. Tech. Report 131 (1955)
- (26) O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS La Thermochimie en Métallurgie, Gauthier-Villars (1964)

- (27) K.K. KELLEY Bureau of Mines Bull, 407,
(1937)
- (28) L.S. DARKEN, R.W. GURRY Physical Chem. of metals
Mc Graw-Hill (1953)
- (29) F. GALLAIS et E. MASDUPUY C.R. Ac. Sc. 227 (1948) 635
- (30) J.C. GILLES Revue des Hautes Températures et des Réfractaires 2
(1965) 237
Thèses, Paris, 1965
- (31) W. KLEMM Bull. Soc. Chim. 10 (1956) 1325
- (32) W.E. FREETH et G.V. RAYNOR J. of the Inst. of metals 82,
(1959) 569
- (33) J. NOVOTNY, M. NOVOTNA et V. LISKÁ Collect. Czechoslov. Chem. Commun 24, (1959) 1256
- (34) J. AUBRY, M. FROMONT et R. STREIFF C.R. Ac. Sc. 262C(1966) 1785
- (35) J. AUBRY et R. STREIFF C.R. Ac. Sc. 263 C (1966) 931
- (36) Y. LAURENT et J. LANG C.R. Ac. Sc. 262 C (1966) 103
C.R. Ac. Sc. 263 C (1966) 340
- (37) J. GUYADER et J. LANG Rés. comm. Bull. Soc. Chim.
(1966) 2147
- (38) F.K. PATTERSON et R. WARD Chem. Communic. G.B. (1965)
323
Inorganic Chem. 8(1966) 1312
- (39) GIELISSE et coll. Amer. Ceram. Soc. Bull. 44
(1965) 634
- (40) G. CHAUDRON et J. HERENGUEL C.R. Ac. Sc. 193 (1931) 771
- (41) M.V. STACKELBERG et Z. physikal. Chem. 22 B
R. PAULUS (1933) 305
- (42) A.V. ANTROPOFF et E. GERMANN Z. Phys. Chimie 137
(1928) 209
- (43) M. FROMONT Revue de Chimie Minérale (1967)
sous presse.

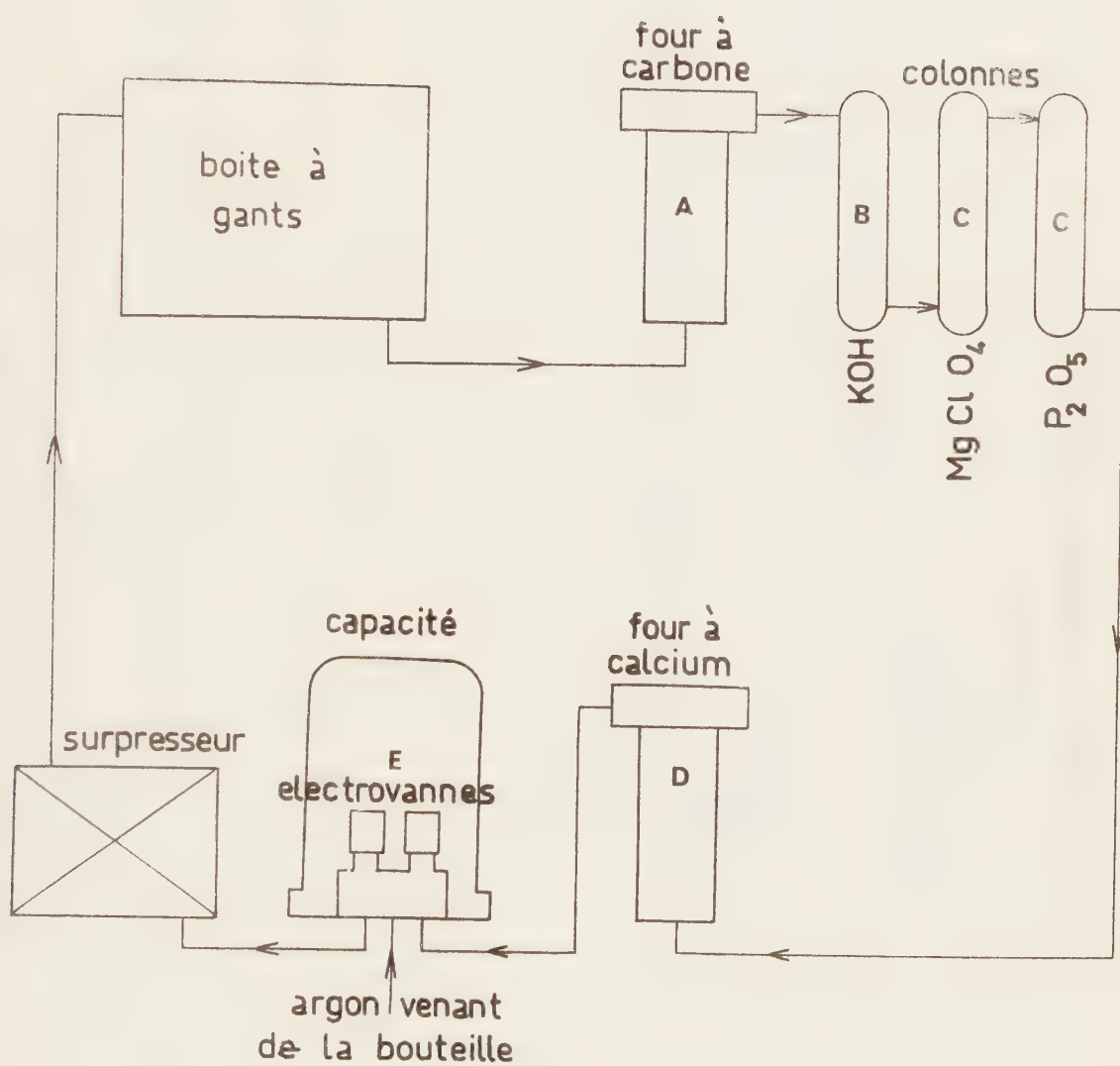
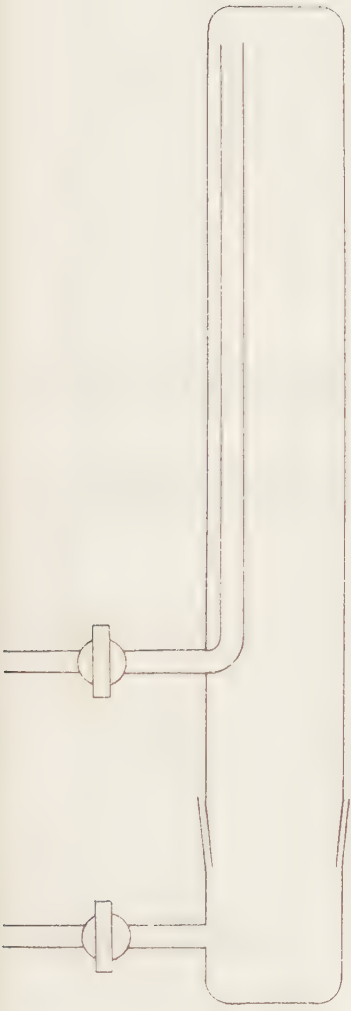


Figure 1
circuit de purification d'argon



Réacteur en pyrex

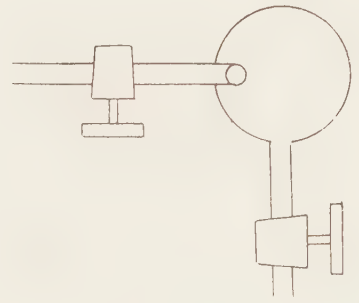


Figure 2
types de réacteurs utilisés

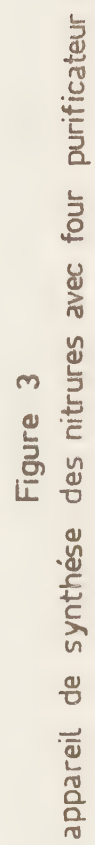


Figure 3

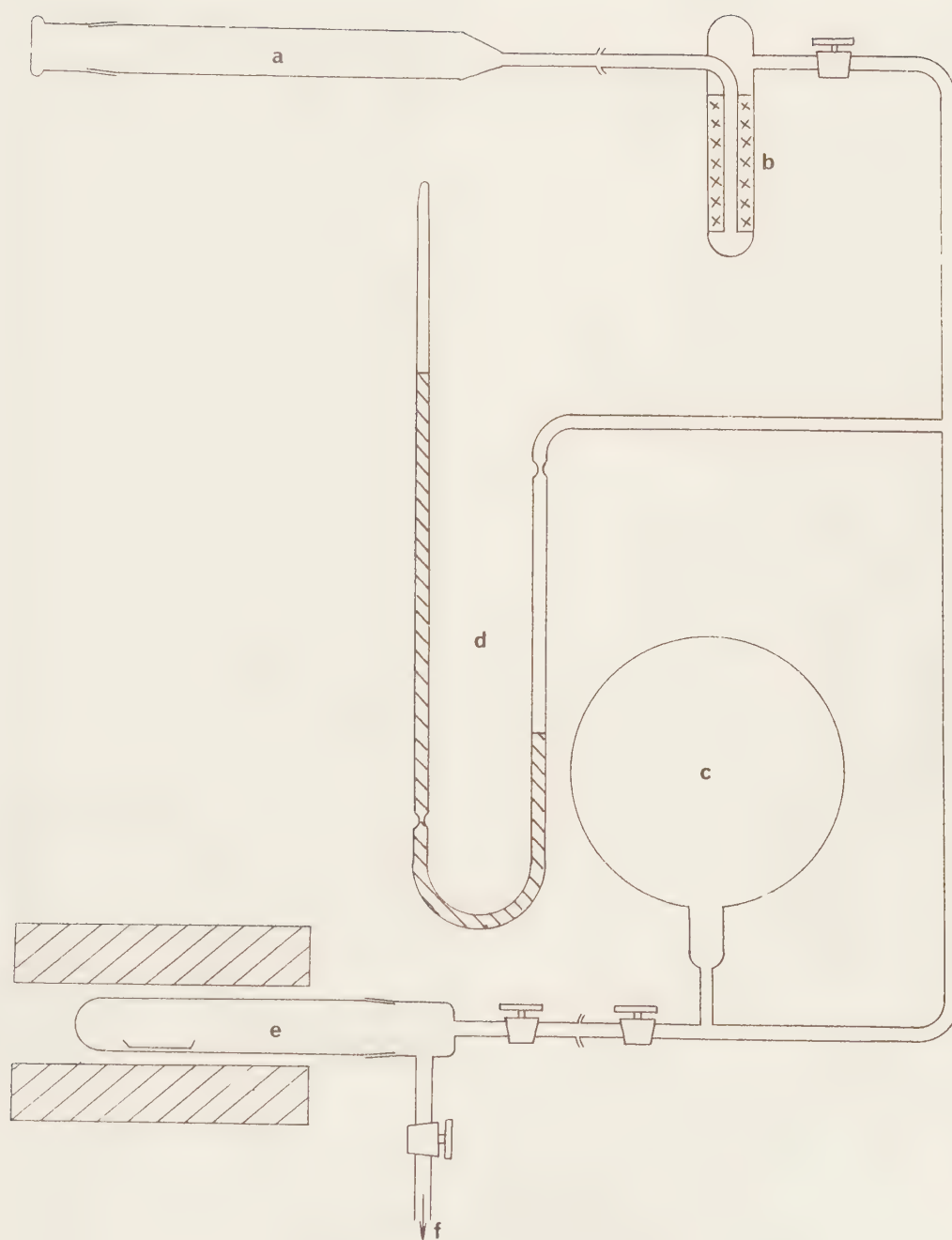


Figure 4

appareil de synthèse des nitrures avec générateur d'azote

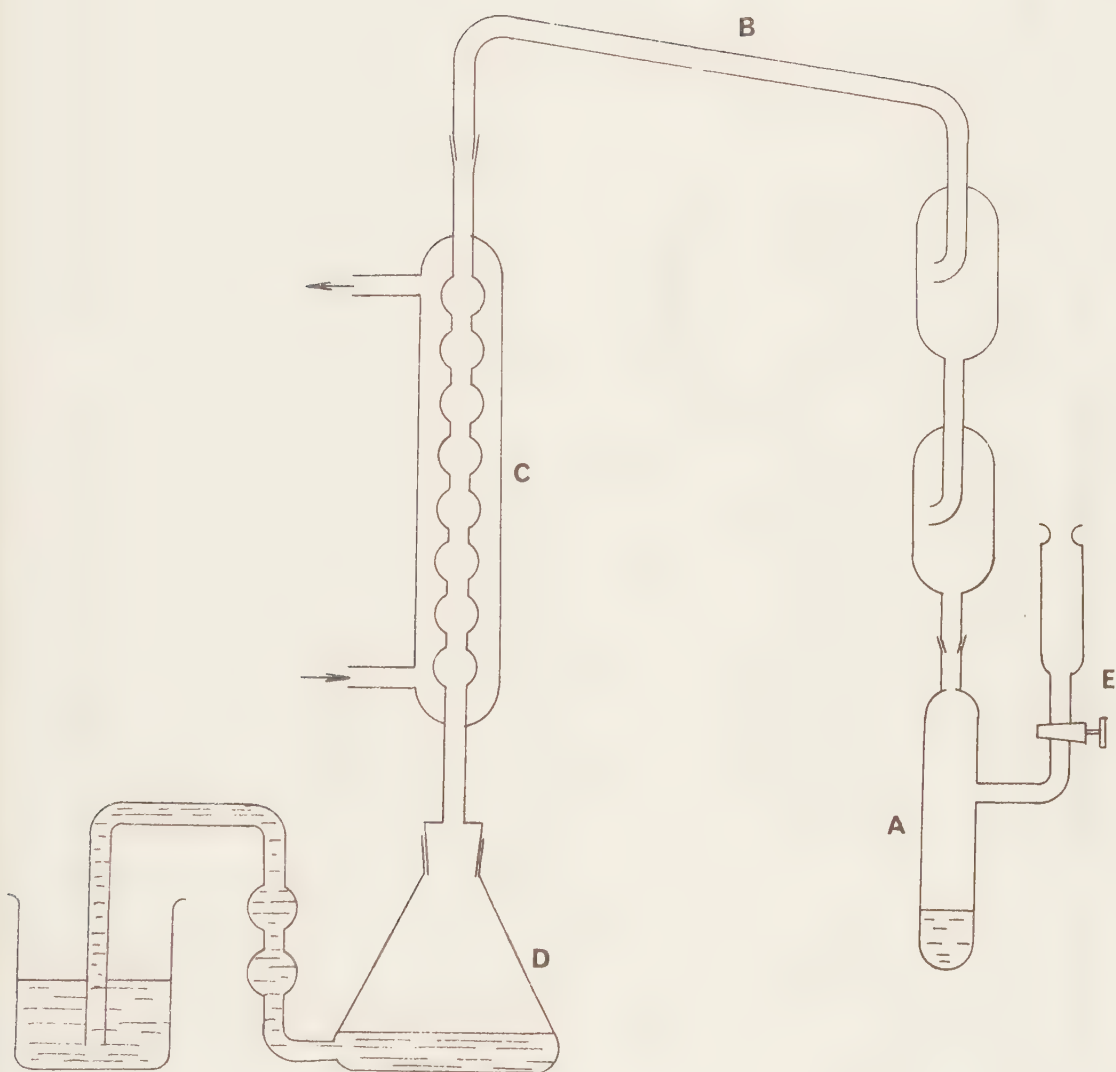


Figure 5
appareil de dosage des nitrures



Figure 6
enregistrement thermogravimétrique $\text{Li}_3\text{N} + \text{Fe} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{FeN}_2$

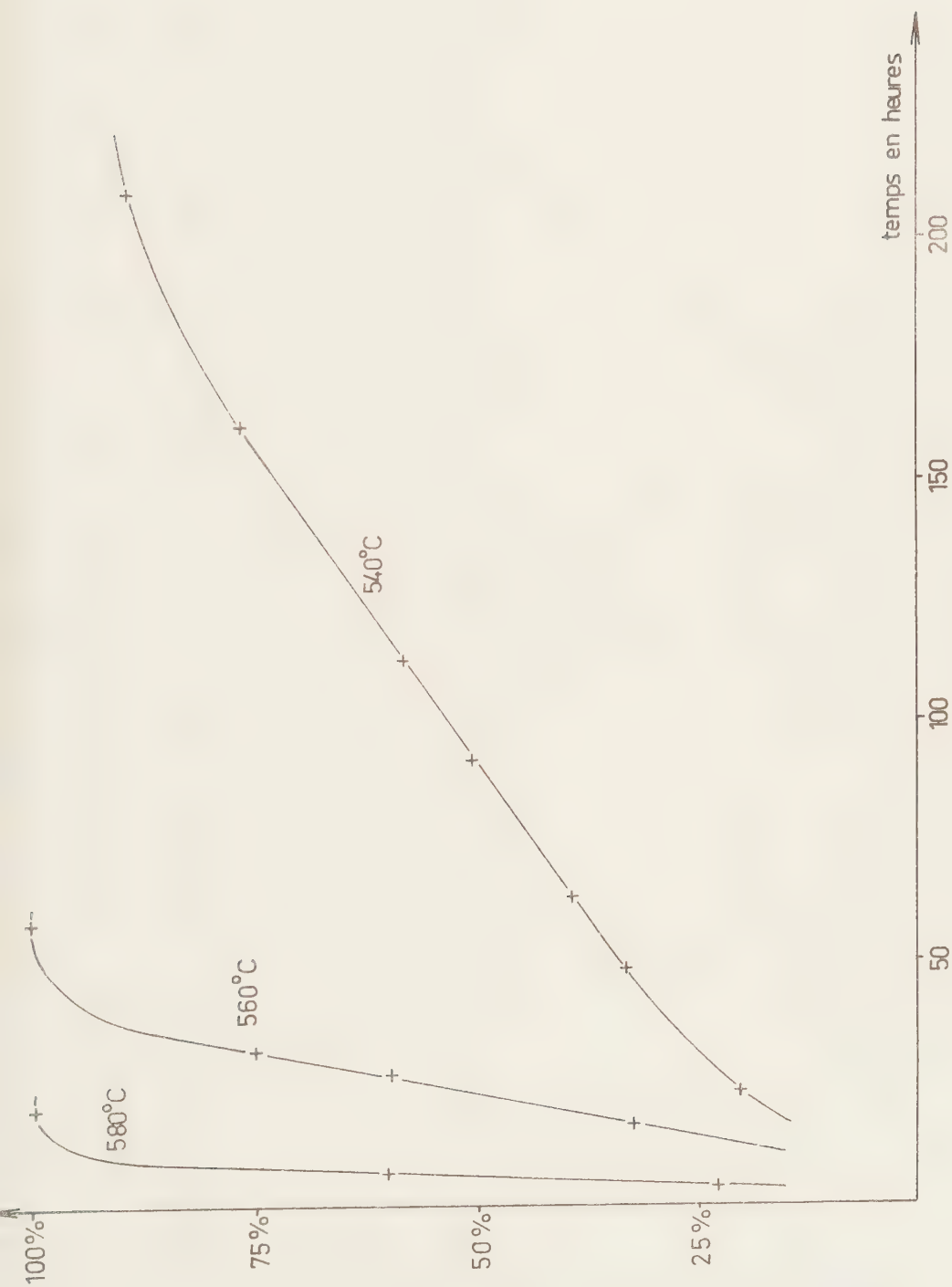


Figure 7
cinétique de formation de Li_3FeN_2

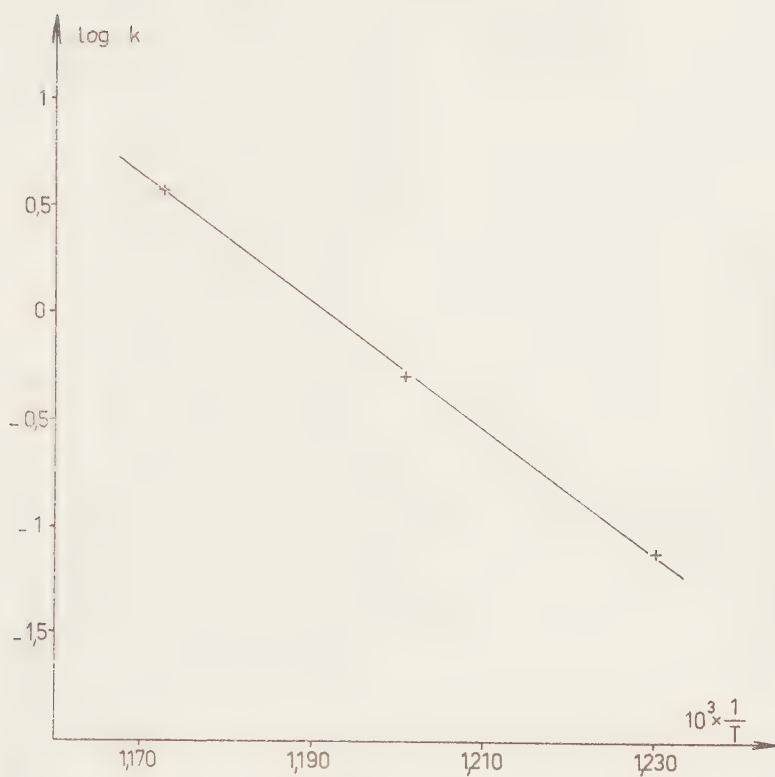


Figure 8
représentation d'Arrhénius

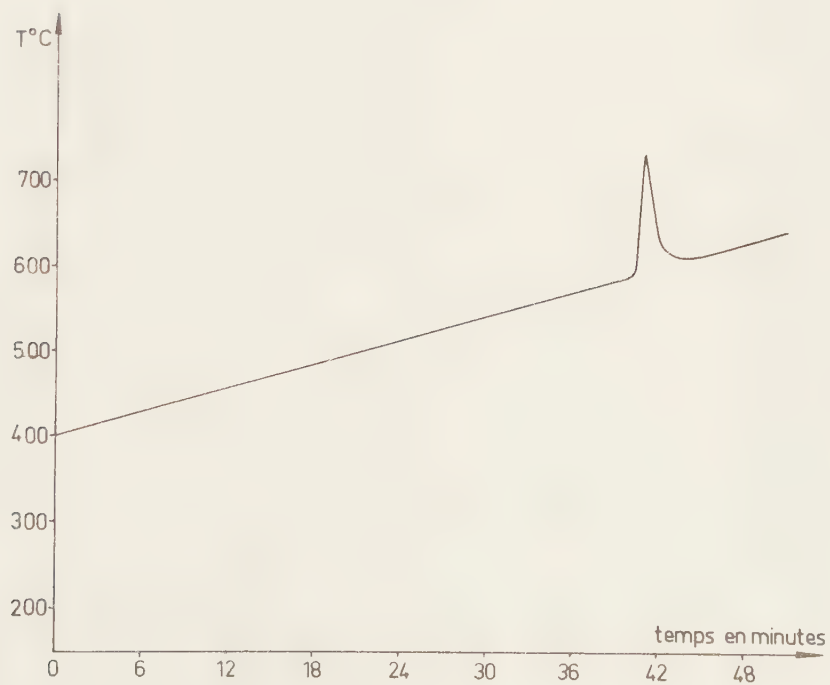


Figure 9
courbe d'analyse thermique

Nombre d'atome d'azote fixé

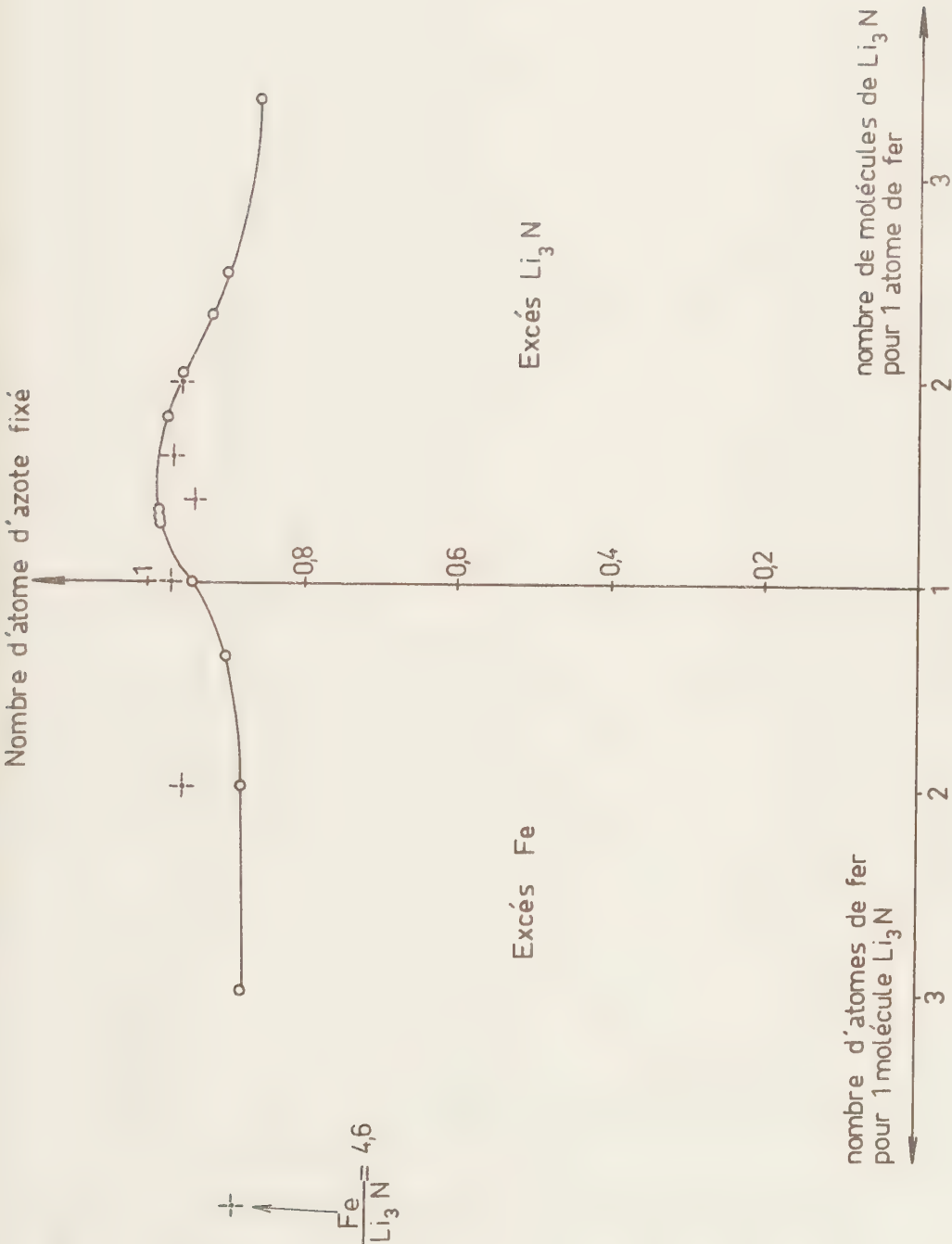


Figure 10

prise d'azote en fonction de la composition

o présente étude

+ Franckenburger

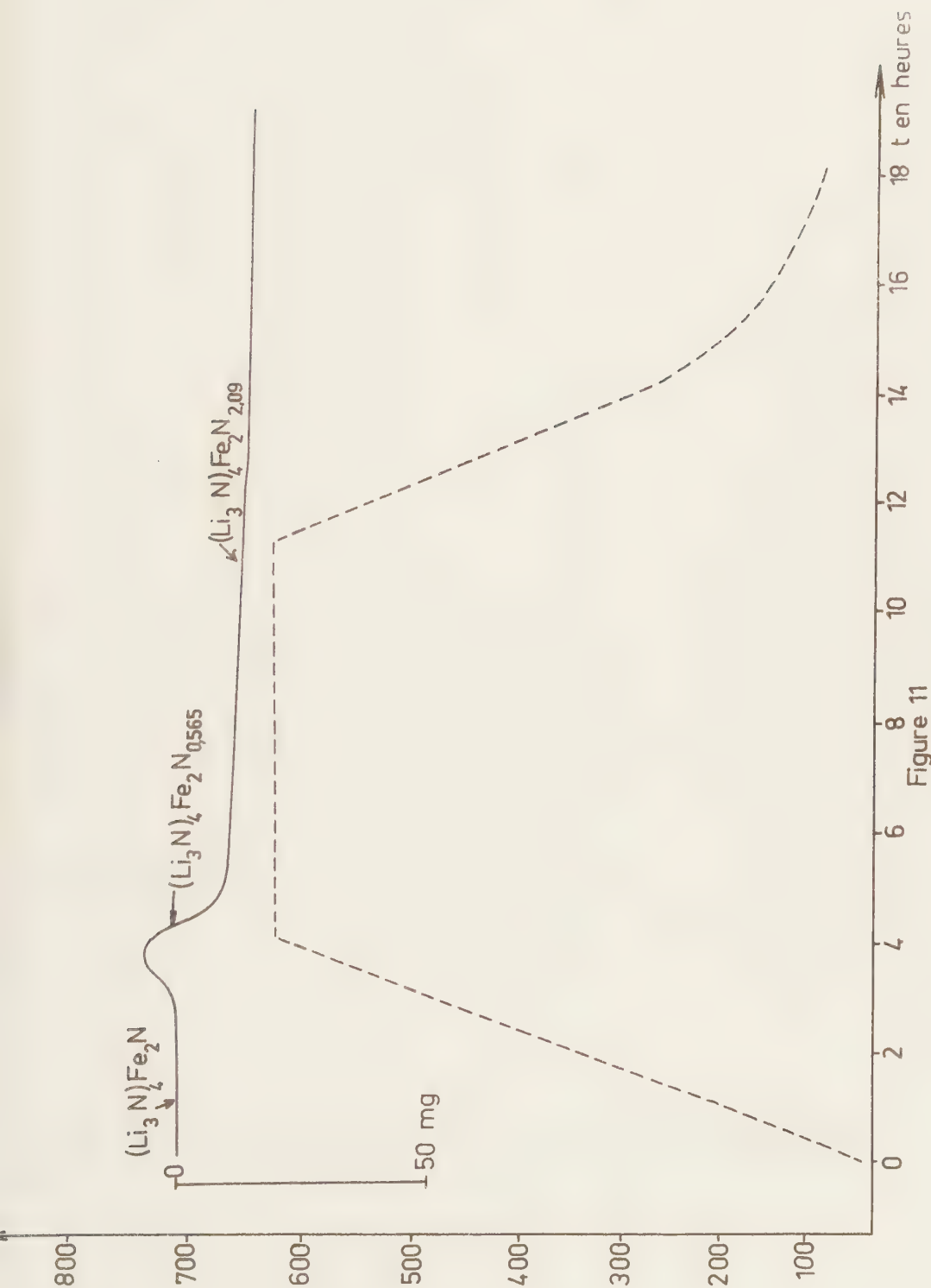


Figure 11

enregistrement thermogravimétrique $2 Li_3N + Fe_2N + \frac{1}{2} N_2 \rightarrow 2 Li_3FeN_2$

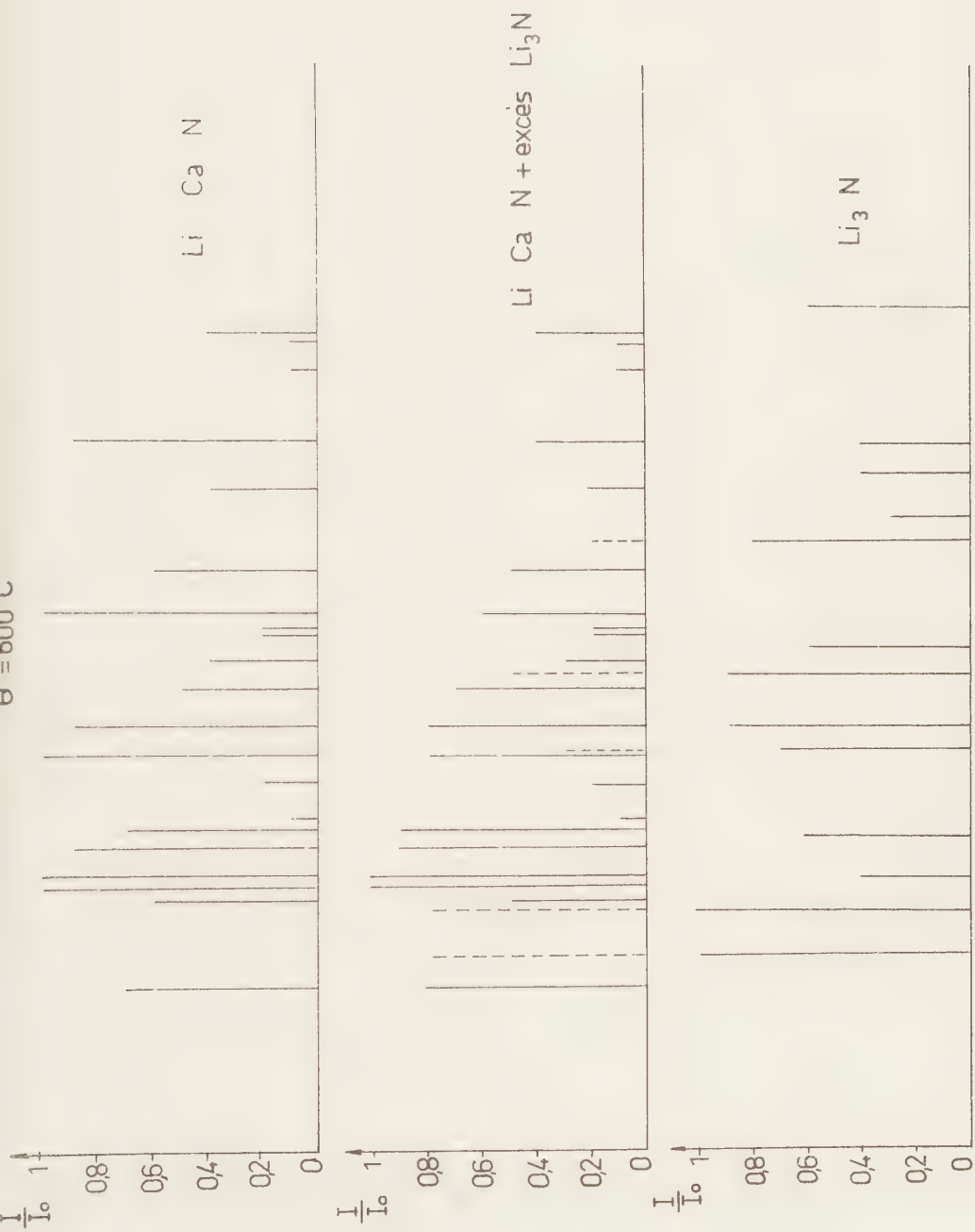


Figure 12
clichés de rayons X

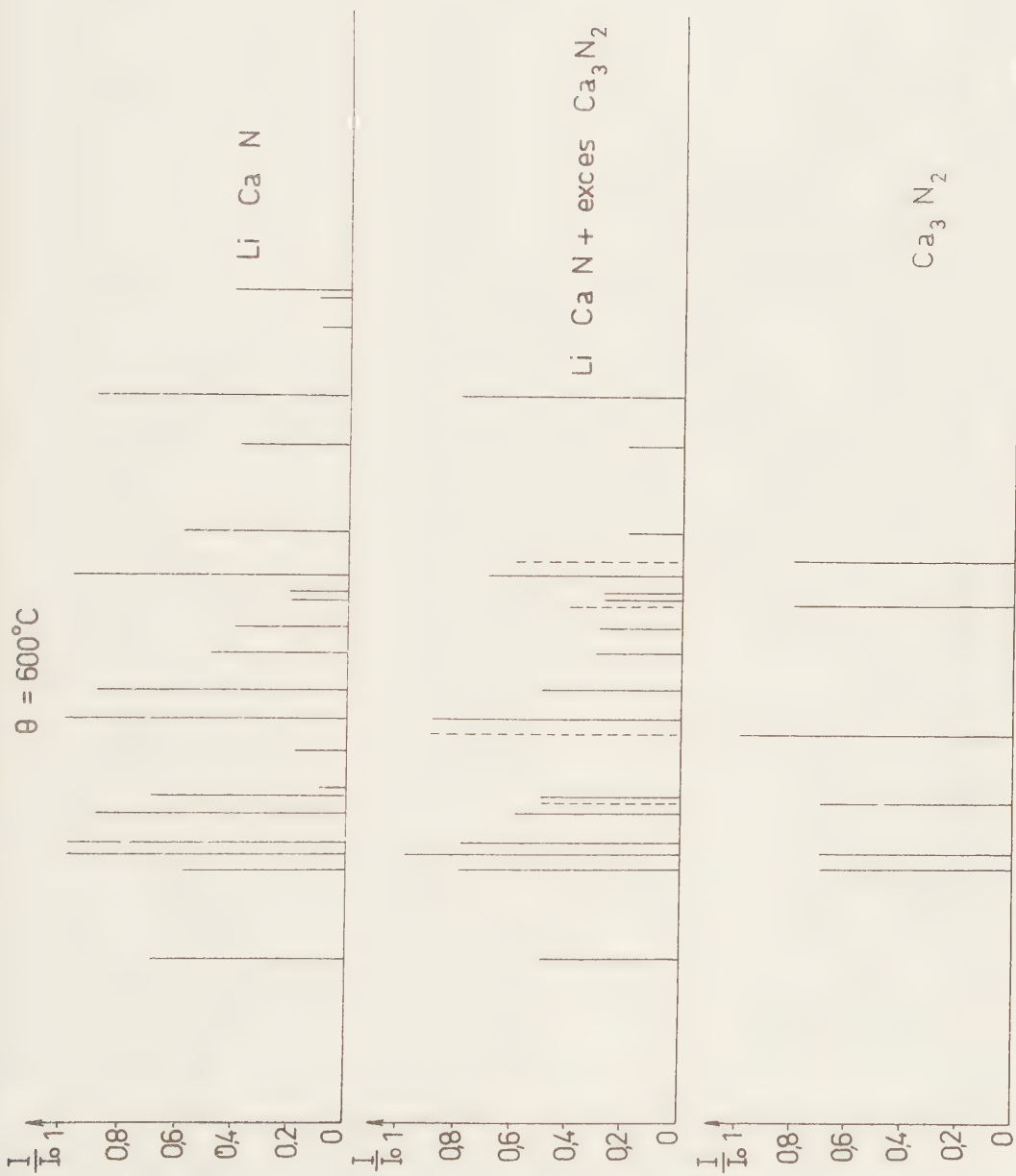


Figure 13
clichés de rayons X

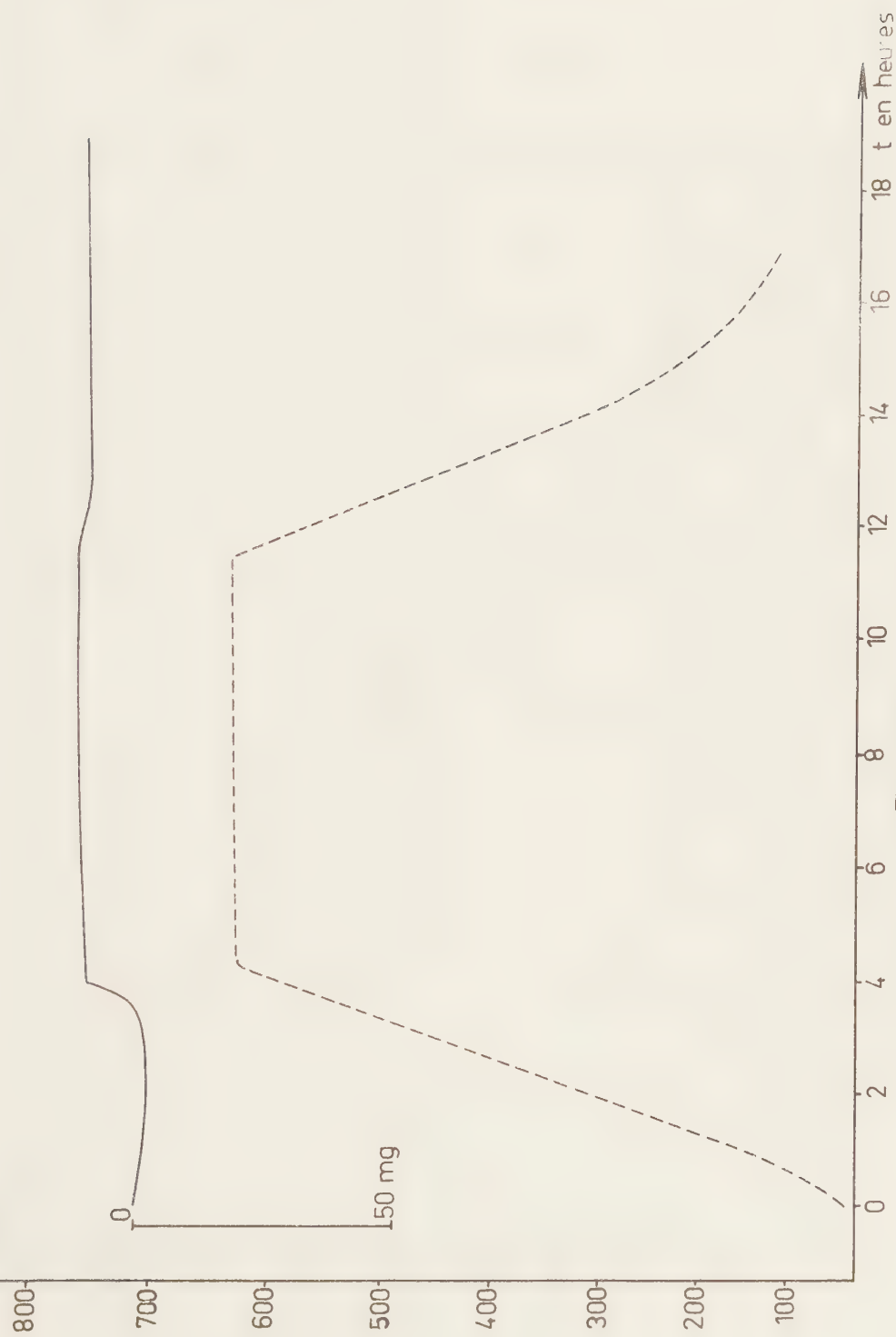


Figure 14

enregistrement thermogravimétrique $\text{Li}_3\text{N} + \text{Ag} \rightarrow \text{Ag Li}_x + \text{Li}_3\text{N}(1-\frac{x}{3}) + \frac{x}{6}\text{N}_2$

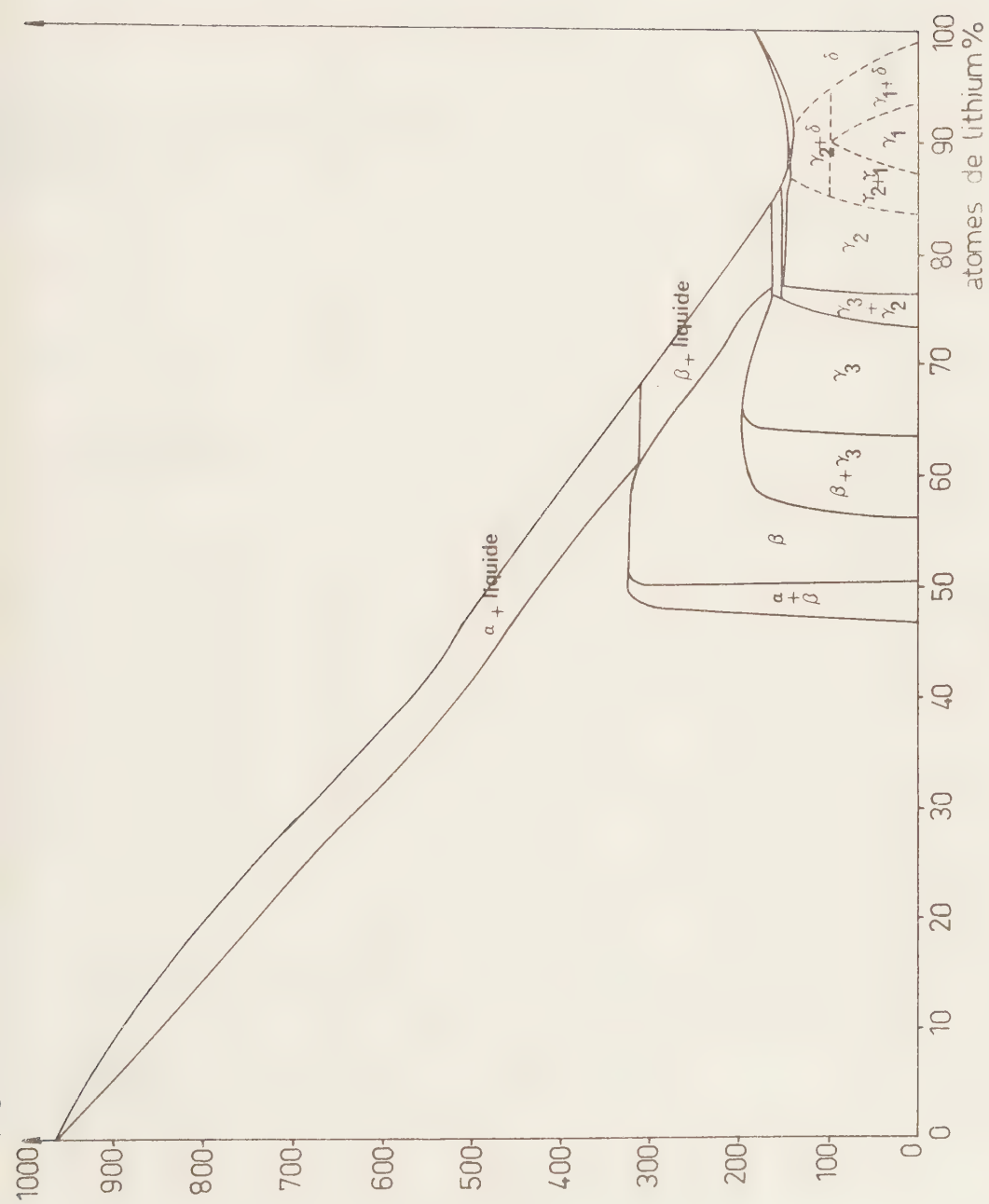


Figure 15
diagramme d'équilibre Ag Li

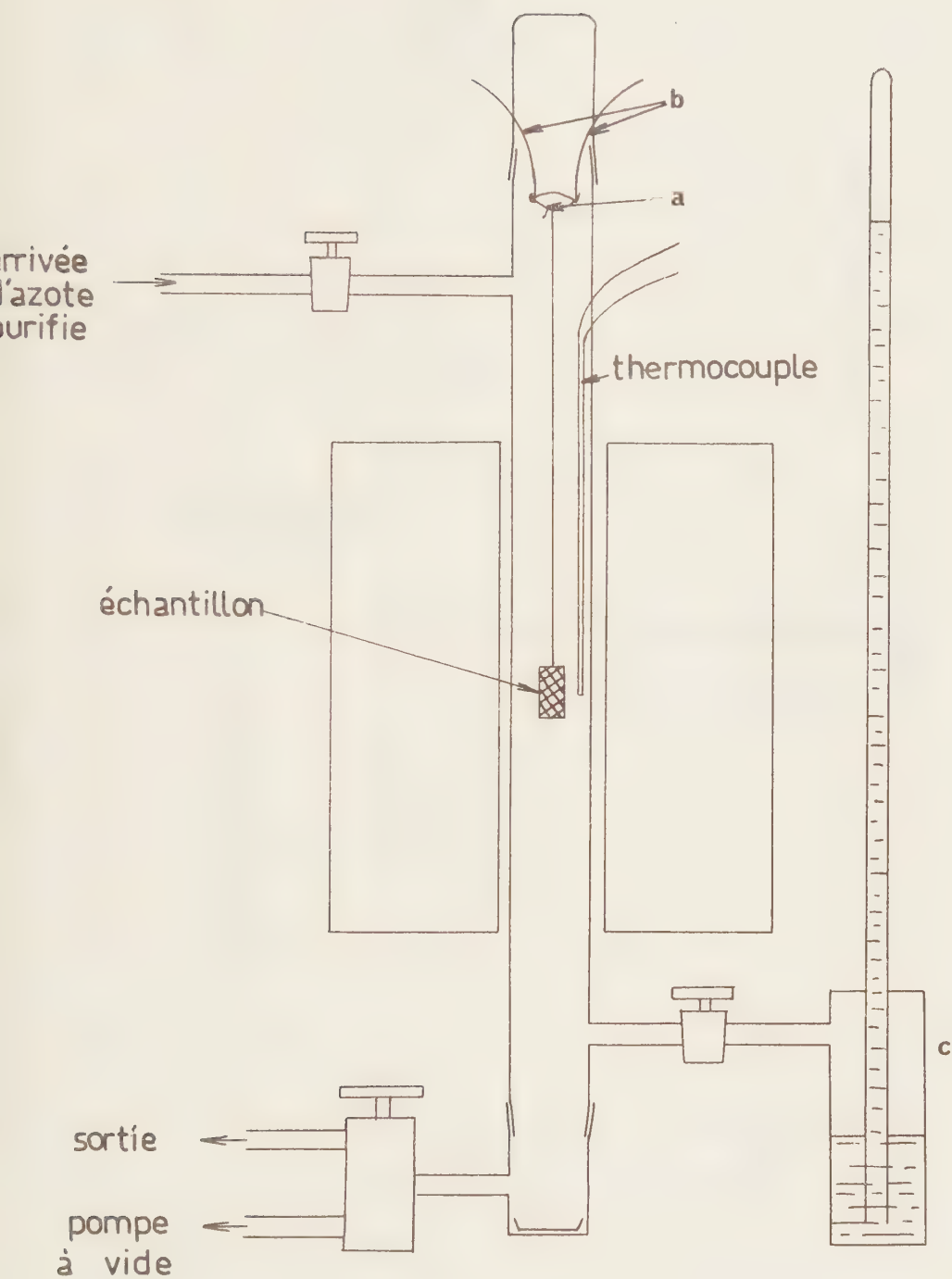


Figure 16
 appareil avec dispositif de trempe

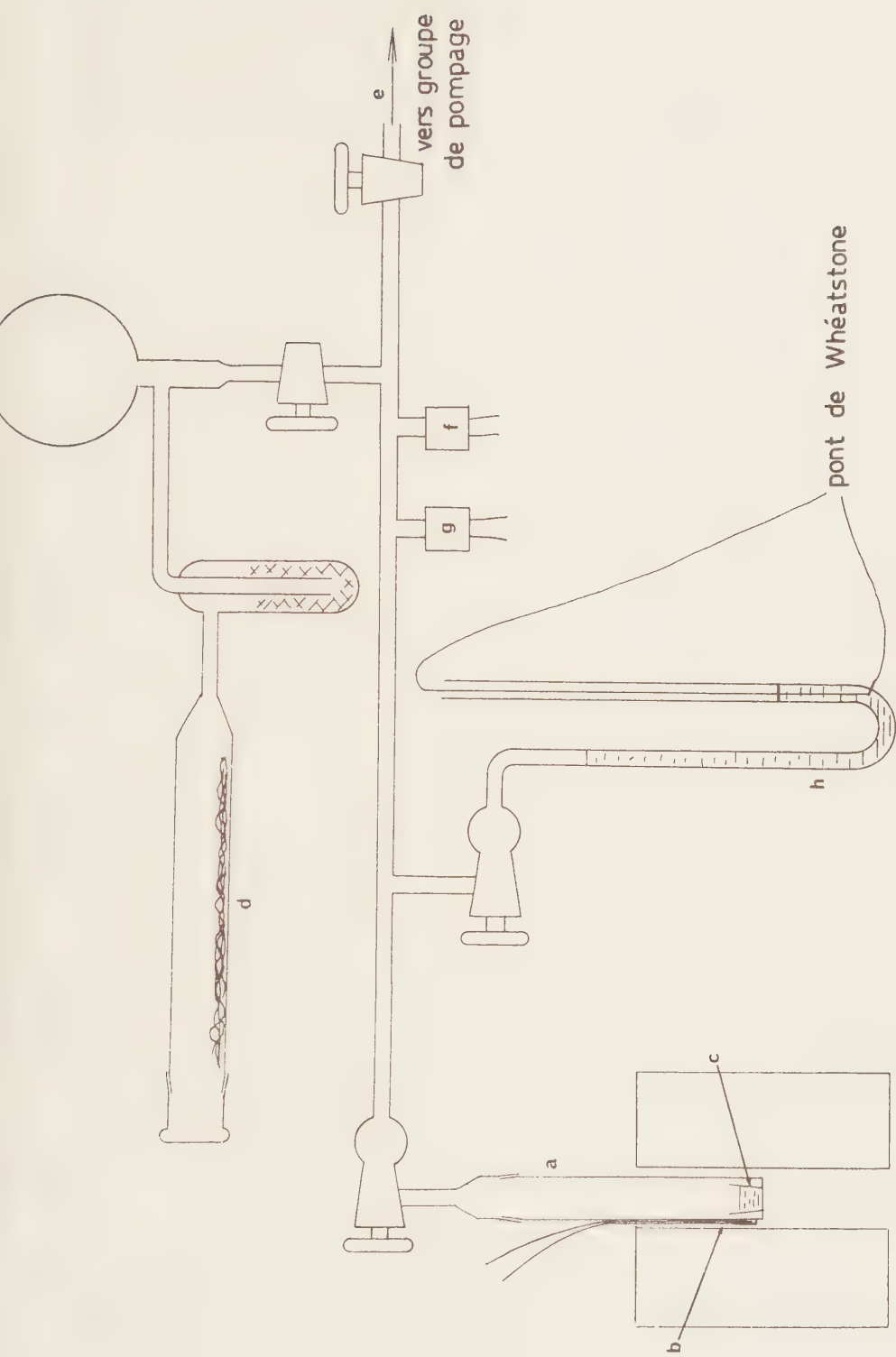


Figure 17
 appareil de mesure des pressions d'azote



Figure 18

Pression d'azote en équilibre avec Li_3FeN_2

DEUXIEME SUJET

Proposition donnée par la Faculté :

Vu et approuvé,
Nancy, le Février 1967
Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

J. AUBRY

Vu et permis d'imprimer
Nancy, le Février 1967
Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de
l'Université,

P. IMBS

